ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Ma

Рудмин Максим Андреевич

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОСАДОЧНЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ: УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ПОПУТНЫХ КОМПОНЕНТОВ

ДИССЕРТАЦИЯ в виде научного доклада на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук

Специальность 1.6.10 - «Геология, поиски и разведка твёрдых полезных ископаемых, минерагения»

Работа выполнена в ФГАОУ политехническом университете».

Научный консультант:	Мазуров Алексей Карпович доктор геолого-минералогических наук, профессор, профессор-консультант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета (г. Томск)
Официальные оппоненты:	Брусницын Алексей Ильич доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой минералогии Института Наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт- Петербург)
	Летникова Елена Феликсовна доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН (г. Новосибирск) Масленников Валерий Владимирович доктор геолого-минералогических наук, член- корреспондент РАН, профессор, главный научный

корреспондент РАН, профессор, главный научный сотрудник Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс)

Защита состоится «15» апреля 2025 в *12-00* часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.28 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634034, г. Томск, ул. Советская, д. 73, ауд. 111.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru

Научный доклад разослан «____» января 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.28

In

Т.Ю. Якич

оглавление

введе	НИЕ	4	
СОДЕР	ЖАНИЕ РАБОТЫ		
1. ФАЦ	ИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ И М	ЛОРФОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРСКИХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ	3
			1.0
1.1.	1. Краткая геологическая характеристика Западно-Сибирского бассейна железняков		16
1.2.	Фации	······	18
1.3.	Морфометрические особ	<i>гнности ооидовых структур</i>	20
1.4.	Условия сеоиментации		23
1.5.	Источники терригенного	материала	28
1.0.	Периооизация осажоения	железняков	28
1.7.	Вывооы: первое защищае.	ИОЕ ПОЛОЖЕНИЕ	30
2. 00	ОБЕННОСТИ МИНЕРАЛ	БНОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗНЯКОВ	
2.1.	ларактеристики и механ	измы формирования основных руоных компонентов (ооиоов, пелоиоов и	27
микр	онкоиоов) 1 Уласонфинация хом	manuer danse uandanang u unuangn unu gaanga manganani u adananda	32
2,1	1. Классафикация хемо 22	ченных форм, морфология и минеральный состив железистых сфероиоо	6
21	32 Э Гоохимия миноралог	a and a n natandaa	31
2.1	2. 1 солимия минералов 3 Родь абиоганных и м	ооноов и пелоноов	. 54
2.1 V0		икрооишльных процессов при формировании основных железоруоных	35
2.2	Памант и матрике осадо	unter nanad baccatura negazorarag	37
2.2.	цемент и митрикс осиоо 1 Карбонатный наман	чных пороо биссеини железняковт т	37
2.2	 Кароопатный цемен Глинистый матрик. 	nn	40
2.2	3 Минеральная зональ	ность цемента пород	40
23	Втопостепенные аутиге	ность цежении пороб нные минералы и последовательность минералообразования	42
2.3	1. Сульфиды в железня	ные минералы и послеообательность минералоборазобания	43
2.3	2. Последовательност	нич ь минералообразования	48
2.4.	Выводы: второе зашищае	у ниперановоразования РМОЕ ПОЛОЖЕНИЕ	50
<u>з.</u> ГЕ	ОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕ	НОСТИ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОСАЛОЧНЫХ	
ЖЕЛЕЗ	НЯКОВ ЗАПАЛНОЙ СИБ	ИРИ	
3.1.	Геохимические особеннос	 mu	51
3.1	1. Геохимические особе	гнности морских железняков Западной Сибири	. 51
3.1	2. Геохимические особе	гнности континентальных железняков Западной Сибири и Тургайского	
np	огиба 56	I JI	
3.2.	Рудоконтролирующие фа	кторы	58
3.3.	Выводы: третье защища	емое положение	59
4. ПЕ	РСПЕКТИВЫ КОМПЛЕК	СНОГО ОСВОЕНИЯ МОРСКИХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ ЗАПАДНОЙ	
СИБИР	И: ОТ ПОПУТНЫХ МЕТА	АЛЛОВ ДО НАНОМАТЕРИАЛОВ	
<i>4.1</i> .	Глауконит		60
4.1	1. Глауконит как само	стоятельное минеральное удобрение	. 61
4.1	2. Глауконит как исто	чник калийных солей	. 63
4.1	3. Глауконит как мате	гриал для создания нанокомпозитных удобрений	. 64
4.2.	Редкоземельные элемент	ы	67
<i>4.3</i> .	Титан		68
4.4.	Выводы: четвертое защи	щаемое положение	69
ЗАКЛЮ	ЭЧЕНИЕ		
публи	КАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИСС	ЕРТАЦИИ73	
СПИСС	ЭК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕР	АТУРЫ	

введение

Актуальность темы исследования

Осадочные железняки широко распространены в фанерозойских осадочных бассейнах (Petranek and Van Houten, 1997; Van Houten, 1992; Van Houten and Hou, 1990) и за редким исключением отмечаются в докембрийских толщах (Lechte et al., 2024). Это осадочные породы, отличающиеся повышенной долей железа (более 15% валового Fe₂O₃) в виде аутигенных минералов, которые зачастую образуют ооидовую, реже пелоидовую структуру (Kimberley, 1979; Young, 1989а). Благодаря широкому распространению и достаточно простым условиям залегания, эти породы пользовались высоким промышленным спросом в прошлые индустриальные эпохи. Это привело к их классификации как отдельных промышленных типов железорудных месторождений: осадочных морских и осадочных континентальных. Палеогеографические условия накопления железняков, соответствующие промышленной классификации, позволяют выделить два основных геолого-генетических типа месторождений и залежей: морские и континентальные.

В числе морских осадочных бассейнов железняков, пользующихся длительным научным вниманием, можно отметить следующие уникальные геологические объекты: Лотарингский бассейн в Европе и его «минеттовые» руды (Siehl and Thein, 1989; Teyssen, 1984), бассейн Аппалачи (Matheson and Pufahl, 2021) и бассейн Вабана в Северной Америке (Hayes, 1929; Pollock, 2019; Todd et al., 2019), а также Западно-Сибирский бассейн в России (Rudmin et al., 2022b, 2019c; Белоус et al., 1964) и др. Более подробно распространение ооидовых железняков освещается в обзорных статьях Франклина Ван Хоутена (Van Houten, 1992) и Майкла Кимберли (Kimberley, 1994). Важный вклад в научной повестке генезиса и освоения осадочных железняков внесло несколько поколений ученых, среди которых следует подчеркнуть фундаментальные труды Н.М. Страхова, Л.Н. Формозовой, Е.Ф. Шнюкова, Д.И. Павлова, В.Н. Холодова, Ф.Б. Ван Хоутена, Дж. Мейнарда, М. Кимберли, Т. Янга, К. Тейлора (Kimberley, 1979; Maynard, 1986; Taylor, 1996; Taylor et al., 2002; Van Houten, 1985; Van Houten and Bhattacharyya, 1982; Young, 1992, 1989a; Павлов, 1989; Павлов et al., 1991; Страхов, 1960, 1947; Формозова, 1973; Холодов et al., 2014) и многих других.

Накапливаемые знания о палеогеографии, распространенности, минералогии и геохимии этих отличительных осадочных пород способствовали развитию дискуссий, касающихся различных аспектов их генезиса. Среди основных спорных моментов можно подчеркнуть три основных фундаментальных вопроса: (1) источники железа и связанных металлов, (2) механизмы мобилизации и транспортировки металлов, (3) условия и механизмы концентрирования и образования минералов (Kimberley, 1994, 1989; Matheson and Pufahl, 2021; Rudmin et al., 2019c; Sturesson, 2003; Todd et al., 2019; Van Houten, 1990; Павлов, 1989; Страхов, 1947). Наличие этих проблем привело к тому, что на сегодняшний день в геологическом обществе сосуществует

несколько концепций генезиса бассейнов морских ооидовых железняков (Kimberley, 1994, 1979; Knox, 1970; Mücke and Farshad, 2005; Reiners and Turchyn, 2018; Rudmin et al., 2019c; Todd et al., 2019; Young, 1989a; Страхов, 1947).

Первая концепция «континентального стока» или «речного сноса» заключается в (а) выносе железа и связанных металлов (Al, Mn) при выветривании магматических и метаморфических провинций питающих, горных регионов (Salama et al., 2014; Young, 1992; Белоус и др., 1964; Страхов, 1947; Формозова, 1959; Холодов и др., 2012; Шнюков и др., 1976), (б) переносе металлов в форме истинных или коллоидных растворов поверхностными и подземными водотоками от области выветривания до прибрежной зоны морского бассейна, и (в) интенсивном осаждении поступающего материала, главным образом железа, в зоне смешения относительно кислых речных вод с нейтральными или щелочными морскими водам (Guerrak, 1988; Han et al., 2023; Hayes, 1929; Knox, 1970; Powell, 2010; Siehl and Thein, 1989; Taylor et al., 2002; Teyssen, 1984; Van Houten and Purucker, 1984; Young, 1989b). Во многом эта теория опирается на научные основы школы нептунизма.

Вторая, оппозиционная концепция, связана с поступлением гидротермальных металлоносных флюидов в морской бассейн (Kimberley, 1989, 1979; Pavlov, 1989; Pavlov et al., 1991; Rudmin et al., 2022c, 2018b; Sturesson et al., 2000, 1999). Выщелачиваемые гидротермальной циркуляцией глубокозалегающие толщи, а также магматические очаги предлагаются как основные генеративные источники железа и ассоциируемых металлов (Afify et al., 2018; Heikoop et al., 1996; Kimberley, 1979; Rudmin et al., 2020а; Павлов, 1989). Эта теория выдвигалась на основе изучения преимущественно мезозойских и кайнозойских бассейнов (Afify et al., 2015a, 2015b; Rudmin et al., 2022b, 2019c).

Третья концепция дополняет вторую, смещая гидротермальную «разгрузку» в более глубинные части моря или океана (в зоны гидротермальных просачиваний рифтовых систем) относительно бассейна железняков, и переносом металлоносного плюма за счёт апвеллинга в мелководную или прибрежную область (Pufahl et al., 2020; Todd et al., 2019). Эта модель применяется преимущественно для ордовик-силурийских бассейнов железняков, которые были вовлечены в изменения термохалинной циркуляции соответствующих бассейнов (Dunn et al., 2021; Matheson et al., 2024; Matheson and Pufahl, 2021). Аноксические плюмы, богатые Fe-P-S, перемещаемые на большие расстояния в условиях стратифицированной водной толщи от рифтовых зон (подобных срединно-океаническим хребтам) до литоральных обстановок рассматриваются как основные источники металлов железняков (Matheson et al., 2022; Todd et al., 2019). Во многом вторая и третья концепции опираются на научные основы школы плутонизма.

«Гармоничное» сосуществование этой триады концепций генезиса морских железняков объясняется отсутствием должной пассионарности в решении вышеобозначенных ключевых

вопросов. При этом нельзя исключать реалистичности каждой из теорий. Однако, учитывая современные наблюдения (Rudmin et al., 2022c, 2022b, 2020a, 2019c, 2018b; Павлов, 1989; Рудмин et al., 2017), применимость комплексной теории затрудняет объяснение геологических и вещественных особенностей морских железняков Западно-Сибирского бассейна. В связи с этим в рамках защищаемой исследовательской работы была поставлена задача определения природы подобных месторождений в пределах Западной Сибири в сопоставлении со схожими объектами из смежных территорий (Тургайский прогиб, Казахстан) и другими объектами как России, так и мира. Активации обсуждения спорных генетических моментов этих пород определяется не только научным «азартом» к решению философской дискуссии школ нептунизма и плутонизма, но и актуальными ответвлениями изучения железистых ооидов в поисках (а) понимания природы минералообразования во внеземных средах (Di Bella et al., 2021), (б) восстановления эволюции состава гидросферы и атмосферы (Galili et al., 2019; Pufahl and Hiatt, 2012), (в) объяснения происхождения докембрийских железистых кварцитов (Chi Fru et al., 2018; Lechte et al., 2024; Mohanty and Mishra, 2023; Wang et al., 2022) и другими вопросами.

Дополнительной мотивацией защищаемой работы является исследование другого генетического типа железняков – континентального. Среди континентальных железняков широко известны месторождения в районе Пильбара (Yandi, Robe, Caliwingina, etc.) в Западной Австралии (Haest et al., 2012a, 2012b; Morris and Ramanaidou, 2007; Ramanaidou et al., 2003) и в районе Тургайского прогиба в Северном Казахстане (Golubovskaya, 2003; Формозова, 1959). Образование известных континентальных месторождений (CID – channel ironstone deposits) ограничивается кайнозоем, то есть они имеют возраст моложе 65 млн лет (Macphail and Stone, 2004; Ramanaidou et al., 2003; Ramanaidou and Wells, 2014). К наиболее близким современным аналогам CID относятся осадки железняков в дельте Махакама на реке Калимантан в Индонезии (Allen et al., 1979), озера Малави (Müller and Förstner, 1973; Williams and Owen, 1990) и озера Чад (Lemoalle and Dupont, 1973) в восточной Африке, озера Этив в Шотландии (Rohrlich, 1974; Rohrlich et al., 1969). Более «искусно» природа речных месторождений железняков на примере залежей в Западной Австралии описывается следующими вариативными моделями: непосредственное (прямое) осаждение в речных и озёрных водах (Dalstra et al., 2010), замещение обломков в русловых отложениях (Heim et al., 2006; Macphail and Stone, 2004), механическое накопление железорудных обломков подобное россыпям, преимущественно педогенное образование ооидов и пелоидов (Morris and Ramanaidou, 2007). Наличие спорных теорий мотивирует исследование условий формирования континентальных проявлений железняков, особенно географии В распространения бассейнов морских железняков.

Среди бассейнов морских железняков мезозойского возраста практически всегда распространены залежи глауконитовых отложений. Глауконит – это диоктаэдрический

калийсодержащий филлосиликат (Drits et al., 1997; McRae, 1972; Odin and Matter, 1981) широко распространённый среди прибрежно-морских пород, включая морские железняки (Rudmin et al., 2017а), реже встречается среди вулканических формаций (Rudmin et al., 2023а). За счет повышенного содержания K₂O (до 8-9%), отличительных ионно-обменных свойств и сорбционных способностей, он может служить нетрадиционным сырьём для производства различных материалов, включая удобрения, сорбенты и др. Минерал изучается уже давно и частично используется в качестве калийного удобрения. Почвы, которые содержат в себе глауконитовые породы, известны своей высокой плодородностью (McRae, 1972). Крупные месторождения глауконита известны в Бразилии, России, США, Австралии, Аргентине, Дании, Египте, Новой Зеландии, Украине, Индии и т. д. К примеру, в США в штатах Нью-Джерси, Делавэре и Мэриленде добываются глауконитовые зеленые пески, залегающие в средней части Приатлантической низменности и используются для оплодотворения почв (Heckman and Tedrow, 2004). Сегодня активно разрабатываются глауконит-содержащие породы в Бразилии компанией VERDE Agritech (Santos et al., 2015; Veloso, 2019).

Пользуясь широким распространением среди осадочных пород, глауконит России изучается уже на протяжении более 50 лет. Первыми отечественными исследователями, которые заложили фундаментальные основы классификации, номенклатуры, кристаллической структуры глауконитовых и закономерностей разнообразия глауконитовых минералов являются В.А. Дриц (Drits et al., 1997) и И.В. Николаева (Николаева, 1981, 1977). Однако, индустриальное применение глауконита носит эпизодический или локальный характер, что провоцирует необходимость его детального исследования. Потенциальная возможность его попутного извлечения из отложений железняков может повысить инвестиционную привлекательность подобных рудных бассейнов и минерала как нетрадиционного сырья для разнопланового использования.

Цель и задачи работы

Основная цель работы заключается в разработке концептуальной модели генезиса морских железняков Западной Сибири и выявлении их новых перспектив как источников попутных минеральных ресурсов на основе комплексного подхода, объединяющего геологические, минералого-геохимические исследования и экспериментальные испытания.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи.

(1) Выявление и интерпретация фациальных условий осадконакопления железняков, и разработка нового подхода к их морфометрическому изучению.

(2) Исследование физико-химических условий и процессов образования минералов при литификации железняков, учитывая влияние стадий диагенеза, и определение минеральной зональности пород.

(3) Установление основных факторов, контролирующих физико-химические режимы минералообразования в бассейнах железняков.

(4) Изучение закономерностей и взаимосвязей между органической, макро- и микроэлементной, изотопной геохимией железняков.

(5) Выявление и обоснование новых видов минеральных ресурсов в бассейнах железняков.

(6) Изучение механизмов активации глауконита как нетрадиционного сырья и оценка эффективности новых минеральных материалов на основе лабораторных и полевых испытаний.
(7) Качественная переоценка промышленной ценности попутных компонентов железняков Западной Сибири.

Научная новизна

В представленной работе обосновывается флюидно-литогенный генезис морских железняков Западной Сибири, предполагающий функционирование скрытой гидротермально-осадочной системы, а также предлагаются варианты задействования второстепенных минералов и вмещающих пород в индустрии.

Комплексными исследованиями была разработана фундаментальная генетическая модель, составленная на серии аргументов, включающих геологическое положение залежей, специфические структуры пород, отличительный минеральный состав и геохимические особенности железняков. На основе рутинного подхода к изучению морфометрических параметров ооидов, предложены кумулятивные индексы, свидетельствующие о сохранности седиментации ооидовых пород, что интегрировано в новую фациальную модель бассейна. Кроме того, детализированы трансгрессивные циклы в разрезе бассейна морских железняков на основе анализа обломочной фракции, морфологии и химического состава глауконита, а также геохимических индикаторов.

Определены механизмы формирования основных аутигенных компонентов пород: абиогенные для ооидов и пелоидов, биогенные для микроонкоидов. Впервые доказано, что особенности глинистого матрикса и карбонатного цемента, наряду с редкой сульфидной минерализацией (пирротин, грейгит, вюртцит, галенит и др.) являются свидетельствами низкотемпературной флюидной активности через древние морские отложения. Последнее отражается в специфических геохимических характеристиках пород и железистых ооидов в виде повышенных содержаний редких металлов, таких как Zn, Pb, As, Cu, Mo и др. На основе аутигенной минерализации и корреляционных связей классифицированы источники связанных попутных металлов.

Выдвинута теория, что периоды интенсивного накопления морских железняков связаны с региональными и глобальными геологическими событиями, такими как океаническая аноксия,

палеоцен-эоценовый термический максимум и др. Предложена парагенетическая связь бассейна морских железняков с погребённым рифтовыми системами в восточной части Западной Сибири, объясняющая функционирование скрытой гидротермальной циркуляции как результат пострифтовых процессов.

Дополнительно научная новизна выражена в изучении потенциальных попутных компонентов – преимущественно глауконита, а также редкоземельных элементов (РЗЭ) и ильменитмагнетитовых. Перспективность РЗЭ подчёркивается их тесной связью с фосфором, что проявляется в виде постоянных минеральных включений в кортексе ооидов. Сделано предположение, что технологии удаления фосфора можно оптимизировать за счёт извлечения дополнительных концентратов редкоземельных металлов при обогатительных работах.

Доказано, что глауконит из месторождений морских железняков Западной Сибири перспективен в качестве сырья (а) для прямого применения как нетрадиционных удобрений, (б) для получения калийных солей и (в) для создания слоистых полифункциональных нанокомпозитов. Экспериментально показана высокая эффективность глауконитовых нанокомпозитов для стимуляции роста растений, благодаря разноуровневой сорбции нутриентов в микро- и макропорах минерала. Этот вариант предполагает разносторонние варианты задействования минерала для инновационной области создания слоистых материалов контролируемого действия, где автором было впервые доказаны возможности глауконита к управляемой сорбции добавляемых ионов.

Теоретическая и практическая значимость работы

С одной стороны, достигнутые результаты расширяют представления о формировании залежей железняков, с другой – указывают на потенциальную промышленную привлекательность подобных руд как комплексного сырья. Выдвигаемая «флюидно-литогенная» модель, рассматривающая морские железорудные месторождения как часть более крупной поиска гидротермально-осадочной системы, открывает перспективы сингенетичных эксгаляционных руд, включая полиметаллические залежи, в пределах этой системы. Дополнительное фундаментальное влияние отводится палеогеографической роли железняков в осадочной летописи многих бассейнов, за счёт их связей с геологическими катаклизмами, такими как океаническая аноксия и другие глобальные события.

Практический контекст результатов разбирается по следующим направлениям. Во-первых, это исчерпывающее понимание вещественного облика потенциальных концентратов железных руд, которые объясняются особенностями их формирования. Во-вторых, это прямая возможность разнородного вовлечения дополнительного сырья из вмещающих осадочных отложений, например, глауконитовых пород в качестве как самостоятельных продуктов, так и

востребованного нетрадиционного сырья для создания полифункциональных нанокомпозитов. В авторских исследованиях последнее подтверждается лабораторными и полевыми испытаниями, которые базируются на активизации ионно-обменных и сорбционных характеристик слоистых минералов.

Фактический материал и методы исследований

Основным материалом для данной работы послужили осадочные разрезы и каменные материалы из различных российских и зарубежных месторождений. Ключевым объектом выступал Западно-Сибирский железорудный бассейн и наиболее изученное в его пределах Бакчарское месторождение. Дополнительно по российским залежам исследовались естественные обнажения морских железняков юрского возраста в пределах Лабино-Малкинской зоны (Северный Кавказ), а также континентальных железняков Чулымо-Енисейской котловины (одновозрастные морские Западно-Сибирского бассейна из прилегающей территории) и Киреевского проявления. Остальной изученный материал приходился на следующие зарубежные объекты: железняки «голден оолиты» из юрских толщ бассейна Катч (Индия); железняки юрского возраста Лотарингского бассейна (Франция); железняки среднеюрской формации Динцзе (Южный Тибет, Китай); меловые ооидовые железняки Аятского бассейна в Тургайском прогибе (Северный Казахстан); железняки из нижнемеловых отложений Формации Клариссия в районах Венимилье, Люсераме и Туэ-де-эль-Эскарене (северо-западная часть Италии и юго-восточная часть Франции); железняки кайнозойских толщ марганцевого месторождения Вани (о. Милос, Греция); континентальные олигоценовые железные руды Лисаковского месторождения (Северный Казахстан). В итоге была собрана коллекция образцов достаточная для расширения географии изучаемых объектов и их использования для сравнения и сопоставления с основными результатами по рудным месторождениям Западной Сибири. В рамках исследования нетрадиционного минерального сырья дополнительно вовлекались образцы из различных российских месторождений.

Аналитических работы включали в себя следующие методы: каппаметрия, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с локальным рентгеноспектральным энергодисперсионным анализом (ЭДС), рентгенодифракционный анализ (РДА), термогравиметрический и дифференциальный термический анализы (ТГ-ДТА) с адаптированной масс-спектрометрией (ТГ-ДТА-МС), ИК-спектрометрия, метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), микротермометрия, Раман-спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), Rock-eval пиролиз, изотопная масс-спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС).

Для оценки различных геологических условий содержания макро- и микроэлементов в породах были нормированы на содержания алюминия как неподвижного элемента в осадочных породах. Основные геохимические индексы так называемые факторы обогащения (enrichment factors – EF) рассчитывались для каждой пробы по зарекомендовавшим себя формулам (Brumsack, 2006; Tribovillard et al., 2006): X EF = (X/Al)_{проба}/(X/Al)_{PAAS}. Al EF высчитывался следующим образом: Al EF = Al_{проба}/Al_{PAAS} (PAAS – это стандарт пост-архейского австралийского сланца). В качестве индексов (a) редокс-условий изучались Mo EF, U EF, V EF, V/Cr, U/Th, (б) палеосолёности – Sr/Ba, Ca/(Ca+Fe), (в) палеоклимата – Sr/Cu (Tribovillard et al., 2006; Zhang et al., 2020), CIA, (г) палеопродуктивности – P EF и (д) терригенного приноса – Ti EF, Al EF. Индекс химического выветривания (chemical index alteration – CIA) определялся по следующей формуле (Nesbitt and Young, 1982; Price and Velbel, 2003): CIA = $100 \times (Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O))$. Ce*, Eu*, Y_{sn}/Ho_{sn} были получены из нормированных концентраций редкоземельных элементов (P3Э) на стандарт PAAS. Цериевая аномалия высчитывалась по формуле Ce* = $2 \times Ce_{sn}/(La_{sn} + Pr_{sn})$, европиевая аномалия – Eu* = Eu_{sn}/(²/₃Sm_{sn} + ¹/₃Gd_{sn}), где *sn* – нормированные значения.

Экспериментальный комплекс исследований заключался в следующих опытах: электромагнитное обогащение минерального сырья; последовательное селективное выщелачивание образцов железняков; опыты по обжиг-выщелачиванию глауконитового сырья; лабораторные опыты со сбором фильтратов из почв; лабораторные агрохимические эксперименты и полевые аграрные испытания.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Латеральная смена отложений морских железняков Западной Сибири на примере Бакчарского месторождения выражается в замещении хемогенных фаций терригенными или в смене терригенных фаций – песчаников на песчано-глинистые породы. Интенсивность поступления железонасыщенных флюидов и физико-химические условия придонного слоя определяются как ключевые факторы разнообразия хемогенных фаций. Акты поступления рудного вещества в бассейн седиментации выявляются по слоям железняков с автохтонной ооидовой фракцией и сопоставляются с несколькими возрастными интервалами. Перекрытие этих слоев отложениями с признаками скрытого размыва характеризуется повышенным уровнем параавтохтонных компонентов.

2. Механизмы формирования рудных компонентов морских железняков Западной Сибири контролируются преимущественно абиогенными процессами, зависящими от физикохимических условий среды минералообразования, при минимальном участии микробиальной активности. Железистые ооиды и пелоиды формируются посредством иммобилизации железа при варьирующих уровнях кислородной доступности: гётитовые ооиды характерны для

кислородных условий, бертьериновые (хлоритовые) – для субоксических, а редкие сидеритовые – для аноксических, сопровождающихся продуцированием углекислотных ионов. Пространственная зональность рудообразующих процессов проявляется в изменении минеральной ассоциации цемента и матрикса: от проксимальной зоны с нонтронит-каолинитхлоритовой ассоциацией и сидеритом, обогащённым лёгкими изотопами углерода, до дистальной зоны с иллит-монтмориллонитовой ассоциацией и сидеритом более тяжёлого изотопного состава углерода. Этап минералообразования включает несколько стадий: ранний аутигенез, ранний диагенез и диагенез под воздействием металлоносных флюидов. Постседиментационное воздействие на железняки проявляется в структурно-текстурных особенностях пород наряду с редкой сульфидной минерализацией.

3. Геохимические особенности морских железняков Западной Сибири характеризуются повышенными уровнями Zn, Mo, Pb, As, Co, V, Cr и P3Э, которые варьируют в пределах рудовмещающих слоев в зависимости от физико-химических условий осадкообразования. Слои с повышенными концентрациями Mo, V, As и Zn ассоциированы с морфоструктурными особенностями пород, специфическим набором аутигенных минералов и отклонениями в изотопном составе карбонатного углерода. Эти факторы свидетельствуют о гипоксических условиях осадочной среды. Смена геохимических режимов формирования железняков объясняется флюидно-литогенной моделью их генезиса, где ключевым процессом поступления железа и попутных металлов выступает гидротермальная циркуляция в пределах осадочного бассейна.

4. Перспективы месторождений морских осадочных железняков Западно-Сибирского бассейна связаны не только с крупнейшими ресурсами железа, но и с возможностью освоения попутных компонентов, таких как глауконит, редкоземельные металлы и ильменит-магнетитовые пески. Доказана эффективность использования глауконита в сельском хозяйстве в качестве калийного удобрения, сырья для производства калийных солей и сырья для создания нанокомпозитных удобрений с контролируемым высвобождением нутриентов. Слоистая структура глауконита и поровое пространство способствуют разнотипной сорбции веществ, обеспечивая их пролонгированное и контролируемое высвобождение.

Публикации и апробация работы

За последние 10 лет по диссертационной тематике автором опубликовано **35** статей (**40** с учётом статей, находящихся на рецензировании) в журналах первого и второго квартилей по международным базам данных, а также **16** статей в журналах, индексируемых RSCI. Всего статей, опубликованных в журналах Scopus/WoS/BAK – **61** (67 с учётом статей на

рецензировании на момент подачи работы). Общее количество статей в журналах Q1-2 по Scopus/WoS с участием соискателя за последние 10 лет составляет 54.

На разных этапах результаты исследований были апробированы в нескольких вариантах. Вопервых, это многочисленные выступления для экспертных аудиторий на научных мероприятиях, а именно: **61** доклад на **53** конференциях всероссийского или международного уровней за последние 10 лет. На **9** конференциях презентация авторских исследований была удостоена дипломами лауреата или первой степени (г. Москва, г. Санкт-Петербург, г. Апатиты, г. Петрозаводск, г. Уфа, г. Томск, г. Улан-Удэ). Среди основных конференций, на которых соискатель докладывал результаты исследований, можно перечислить следующие: 16th SGA (Society for Geology Applied to Mineral Deposits) Biennial Meeting (г.Роторуа, Hoвая Зеландия), the 21st International Sedimentological Congress (г.Пекин, Китай), International Conference of European Clay Groups Association - EUROCLAY 2023 (г.Бари, Италия), 15th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM; Китай), International Conference on Ceramics and Geomaterials in Central Africa (г.Яундэ, Камерун), Российские Совещания по глинам и глинистым минералам (г.Москва и г.Санкт-Петербург), Молодежные научные школы «Металлогения древних и современных океанов» (г.Миасс), российская молодёжная научно-практическая школа «Новое в познании процессов рудообразования» (г.Москва) и мн. др.

За достигнутые результаты соискатель был награждён дипломом Лауреата премии Законодательной думы Томской области 2020 года в номинации «Молодые ученые».

Цели, задачи и результаты исследований был поддержаны грантовыми проектами Российского Фонда фундаментальных исследований (РФФИ), Российского научного фонда (РНФ), Совета по грантам Президента РФ, Государственного задания «Наука». В рамках диссертационных исследований соискатель успешно реализовал в качестве **руководителя 7** грантовых проектов:

• РНФ 22-77-10002 «Нанокомпозиты на основе глинистых минералов как новые экологически безопасные удобрения контролируемого действия»,

• РНФ 17-77-10042 «Глауконитовые породы – источник экологически чистого минерального удобрения в Западной Сибири»,

• РНФ 20-77-00007 «Генезис континентально-осадочных железняков: связь биогеохимического цикла железа с региональными и глобальными геологическими процессами»,

• РФФИ 19-55-45002 ИНД_а «Исследование глинистых минералов как экологически чистых удобрений пролонгированного действия» (совместный проект с Департаментом науки и технологии правительства Индии),

• РФФИ 19-45-703002 «Процессы образования железистых сфероидов Бакчарского месторождения»,

• РФФИ 18-35-00022 «Изучение ферромагнитных сульфидов в осадочных отложениях древнего Западно-Сибирского моря»,

• Грант Президента РФ МК-1825.2022.1.5 «Активация глауконита для создания полифункциональных нанокомпозитных удобрений»,

• Грант Президента РФ МК-213.2020.5 «Структурно-минералогические изменения и технология активации монтмориллонита для создания современных удобрений контролируемого действия»,

а также принимал участие в качестве исполнителя в 3 грантовых проектах:

• РНФ 21-17-00019 «Биогеохимические циклы, источники металлов и эволюция вещества в мел-палеогеновых морских железорудных месторождениях»,

• РФФИ 18-05-00302 «Минералого-геохимическое исследование условий эволюции болотных экосистем (на примере Западной Сибири)»,

• РФФИ 16-45-700090 «Исследование глауконита как попутного компонента при освоении железных руд Бакчарского месторождения (Томская область)».

Научные результаты по вовлечению в индустрию глауконитового сырья апробировались в виде тематических работ «Экологичное удобрение для растительных культур на основе глауконита» для молодого предприятия ООО «НПК Глауконит» (г.Томск), созданного в формате стартапстудии. Также на текущий момент **реализуется два** грантовых проекта под **руководством** соискателя: РНФ 22-77-10002 «Нанокомпозиты на основе глинистых минералов как новые экологически безопасные удобрения контролируемого действия» и ГЗ Наука FSWW-2023-0010 «Комплексные исследования на базе природных геологических лабораторий».

Часть прикладных результатов была апробирована на нескольких сельскохозяйственных предприятий (Акт внедрения нанокомпозитных глауконитовых удобрений от 30.10.2022 г., ООО «КДВ-Агро», Кемеровская область; Акт внедрения нанокомпозитных удобрений на основе глауконита от 30.09.2023 г., ООО «Агрофирма РАССВЕТ» Республика Мордовия) и инновационной компании по производству удобрений (Акт внедрения нанокомпозитных глауконитовых удобрений от 2024 г., ООО «НПК Глауконит», Томская область).

Личный вклад автора

Автор проявил непосредственное участие во всех сегментах представленной работы от постановки многосторонних научных задач, проектирования, планирования и организации исследований, проведения отдельных аналитических и экспериментальных работ, поиска, апробации и постановки новых методических подходов, до интерпретации широкого комплекса мультидисциплинарных результатов. Постановка исследований определялась регулярным и рутинным поиском направлений развития двух областей – осадочных железняков, глауконита и

других слоистых минералов. В первой области формулировались вопросы касательно поиска вариантов получения результатов для обсуждения генезиса и палеогеографического значения, во второй – для понимания фундаментальных принципов использования минерального сырья. Львиная доля аналитических и экспериментальных работ были выполнены автором лично, либо с непосредственным участием.

Благодарности

В первую очередь автор посвящает свою работу семье – жене и дочери, за их поддержку и безграничное понимание, что стало неизменным источником вдохновения и опорой на всех этапах научного пути.

Особая признательность выражается научному консультанту и наставнику, д.г.-м.н., профессору отделения геологии ТПУ Мазурову А.К., за неоценимый вклад в становление автора как учёного и переданный опыт, который стал прочной основой для представленной работы и будущих начинаний.

Автор благодарит к.г.-м.н., доцента отделения геологии Рубан А.С. (ТПУ), неравнодушная поддержка и заинтересованность которого сыграли важнейшую роль в проведённых исследованиях. Искренняя благодарность выражается коллегам и соавторам: к.г.-м.н. Якич Т.Ю. (ТПУ), к.г.-м.н. Шалдыбину М.В. (ТомскНИПИнефть, ТПУ), д.г.-м.н. <u>Рихванову Л.П. (</u>ТПУ), д.г.-м.н. <u>Кучеренко И.В. (</u>ТПУ), Банержи С. (ШТ Вотвау, Индия), Мэтьюсон Э. (СВU, Канада), Бальдерманн А. (ТU Graz, Австрия), Макарову Б.И. (ТПУ), Мартемьянову Д.В. (ТПУ), Максимовой (Калининой) Н.А. (ТПУ), Даси Э. (ТПУ), д.г.-м.н. Сокол Е.В. (ИГМ СО РАН), к.г.-м.н. Белоусову П.Е. (ИГЕМ РАН), к.г.-м.н. Крупской В.В. (ИГЕМ РАН), Лопес-Кириос А. (UGR, Испания), Робертс А. (АNU, Австралия) и многим другим. Их сотрудничество стало важным вкладом в достижение результатов работы.

Отдельная признательность отводится научным сообществам – Российской группе по глинам и глинистым минералам (Russian Clay Group) и Международной ассоциации седиментологов (IAS) – за содействие научным инициативам и организацию ключевых мероприятий, способствующих апробации и развитию исследований соискателя. Автор благодарен Российскому научному фонду, Российскому фонду фундаментальных исследований, Совету по грантам Президента РФ за поддержку и рецензирование исследовательских проектов соискателя, что способствовало достижению результатов диссертационной работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ФАЦИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ И МОРФОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРСКИХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ

1.1. Краткая геологическая характеристика Западно-Сибирского бассейна железняков

С момента открытия первых железных руд в осадочном чехле Западно-Сибирской плиты в 50-х годах прошлого столетия до современного времени эти объекты привлекали внимание многих российских учёных уже нескольких поколений, что позволяет выделить три этапа научного изучения. Первый этап («советский») – с 1950-х до 1970-х гг. – отражается в работах следующих основных учёных: А.А. Бабин, А.Н. Кондаков, И.В. Николаева, Н.Х. Белоус, Ю.П. Казанский, М.П. Нагорский и др. Во второй этап («постсоветский») – 1990е-2000е гг. – исследованием осадочных железных руд бассейна занимались Д.И. Павлов, А.Я. Пшеничкин, А.К. Мазуров, Л.П. Рихванов, В.А. Домаренко и др. Третий современный этап связан с разнотипным изучением отложений железняков с палеогеографическим, геолого-генетическим или экономическими целями и проявлен в работах З.Н. Гнибиденко, Е.В. Асочаковой, Т.Г. Ксеневой, М.А. Рудмина и др. Наиболее полное и детальное описание геологического строения Западно-Сибирского бассейна морских железняков приводится в следующих основных работах предшественников: Белоус и др., 1964; Николаева, 1967.

Мел-палеогеновый Западно-Сибирский бассейн железняков, накапливался в меловое и палеогеновое время и распространен вдоль восточной части Западно-Сибирской плиты (рис. 1 А). На севере граница бассейна находится за полярным кругом в районе нижнего течения р. Турухан (приток р. Енисей), на юге он прослежен до озера Кулундинское (Республика Алтай) согласно находкам морских железняков на глубине свыше 300 м. Бассейн железняков включает в себя богатые железом прибрежно-морские осадочные толщи верхнего мела и палеогена (Белоус и др., 1964), которые относятся к ипатовской (коньяк-сантон), славгородской (кампан), ганькинской (маастрихт) и люлинворской (палеоцен-эоцен) свитам (Гнибиденко и др., 2023; Лебедева и др., 2017). Среди этих отложений наиболее богатые пласты железняков именуются как нарымский, колпашевский, приуроченные к кровле ипатовской и средней части ганькинской соответственно. Основными известными месторождения являются свит. Бакчарское, Колпашевское, Ласкинское, Парабель-Чузикское, Елогуйской и Туруханское. По данным предшественников (Белоус и др., 1964; Николаева, 1967) во всех месторождениях прослеживается нарымский и колпашевский горизонты. Однако, Бакчарское месторождение (рис. 1 Б) отличается дополнительным наличием одноименного горизонта – бакчарского – в подошве люлинворской свиты (рис. 1 В).

В плане Бакчарское месторождение разделено на два основных участка (западный и восточный), разделенных предполагаемым слабым тектоническим поднятием, что в современном рельефе выражается в водоразделе рек Галка и Бакчар (рис. 1 В). Кровля верхнего (бакчарского) горизонта месторождения залегает на глубине от 165 до 190 метров от дневной поверхности. Нижний (нарымский) горизонт подстилается континентальными песчаниками кузнецовской свиты верхнего мела (Белоус и др., 1964; Николаева, 1967). Подошва нижнего горизонта находится на глубинах от дневной поверхности от 232 до 244 м. Суммарная мощность месторождения (от кровли верхнего до подошвы нижнего горизонта) изменяется от 60 до 75 метров. Рудные горизонты состоят из ооидовых, реже пелоидовых железняков, иногда с линзами гравелитов в кровле рудных тел, и разделяются слоями песчаников, алевролитов, глауконитолитов и глауконитовых алевропесчаников (Rudmin et al., 2017а). Верхний горизонт с размывом перекрывается эоценовыми глинами люлинворской свиты.

Сведения о геологии прилегающей Чулымо-Енисейской впадины были взяты также из работ предшественников (Ананьев, 1948; Лебедев, 1958) и современников (Leshchinskiy et al., 2019; Головнева и Щепетов, 2010) с дополнениями авторских полевых наблюдений. В пределах впадины в обрывах крупных рек (р. Кия) обнажаются выходы нижнемеловых (илекская свита) и верхнемеловых (кийская, симоновская и сымская свиты) отложений континентальной природы, которые сопоставимы по возрасту с морскими меловым свитам Западно-Сибирского бассейна. Репрезентативные разрезы были изучены в обнажениях в южной части Шестаковского Яра на правом берегу р. Кия в 600 м вниз по течению от д. Шестаково (Кемеровская область) и в обнажениях на левом берегу р. Кия у подножья Кубаевского яра вблизи д. Кубаево (Кемеровская область). В строении разреза участвуют следующие породы: серовато-коричневых косослоистых песчаников с линзами гравелитов, зеленоватых и голубоватых алевролитов, и вытянутыми линзами или пластами железняков. Мощность пластов и линз железняков изменяется от 0.2-0.3 м до 1.5 м. Согласно палеогеографическим исследованиям предшественников (Конторович и др., 2014; Малолетко, 2008) в меловое время Чулымо-Енисейская впадина представляла собой аккумулятивную равнину, соединяющую складчатые области Кузнецкого Алатау и древнего Западно-Сибирского моря. Эти факты мотивировали изучение разрезов, со-возрастных толще Бакчарского месторождения, поиска следов потенциального формирования для континентальных залежей с оценкой потенциальных ресурсных уровней согласно концепции «континентального сноса» (Белоус и др., 1964; Страхов, 1947; Формозова, 1973; Холодов и др., 2012).



Рис. 1. (А) Обзорная схема Западно-Сибирского бассейна морских железняков с контурами рифтовых систем по данным (Сурков и др., 1982; Surkov, 2002;), (Б) схема Бакчарского месторождения, с проекциями на дневную поверхность основных рудных горизонтов (Белоус и др., 1964; Rudmin et al., 2022c), (В) репрезентативная литостратиграфическая колонка Бакчарского месторождения (Rudmin et al., 2025a *in Review*).

1.2. Фации

Литофации Бакчарского месторождения были разделены на две основные категории: обломочные (фации F1-F2) и хемогенные (фации F3-F6, рис. 2). Обломочные фации: F1 – среднеи мелкозернистых песчаников и F2 – песчано-глинистых отложений; хемогенные фации: F3 – слабо сцементированных ооидовых железняков с лепидокрокитовым цементом, F4 – крепко сцементированных ооидовых железняков с сидеритовым цементом, F5 – ооидовых и пелоидовых железняков с глинистым матриксом, F6 – глауконитолитов, глауконитовых песчаников и алевролитов. Отложения в каждой категории были дополнительно подразделены на основе типа и мощности напластования, осадочных текстур и структур, минерального состава и пр. Такая классификация позволяет различать литофации, которые имеют схожие условия, но различные геохимические режимы морской воды и/или поровой воды.



Рис. 2. Снимки основных литотипов хемогенных фаций Бакчарского месторождения: фация F3 (A-B) слабо сцементированных ооидовых железняков с лепидокрокитовым цементом и их СЭМизображение, показывающее ооидовую структуру (B); фация F4 (Г-Е) крепко сцементированных ооидовых железняков с сидеритовым цементом (Г, Е) и гравелитов (Д); фация F5 (Ж-И) ооидовых и пелоидовых железняков с глинистым матриксом и снимок ооидовой структуры со смектитовым матриксом (И); фация F6 (K-M) глауконитолитов, глауконитовых песчаников и алевролитов. Brth – бертьерин, Glt – глауконит, Gth – гётит, org – органический детрит, Lpc – лепидокрокит, Sd – сидерит, Sme – смектит, Qz – кварц.

Существенно упрощено фациальное разнообразие для одновозрастных континентальных железняков Чулымо-Енисейской впадины¹. Некоторое промежуточное фациальное разнообразие отмечается для типичного речного типа железняков Лисаковского месторождения в Тургайском прогибе Казахстана, что связано с дискуссионной природой железистых ооидов в составе месторождения.

Железняки Лисаковского месторождения состоят из форменных элементов (ооидов, пелоидов и пр.) и аллотигенных компонентов (обломков минералов и пород), сцементированных

¹ **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Dauletova, A., Ruban, A., 2021a. Depositional Conditions of Cretaceous Ironstones Deposit in the Chulym-Yenisey Basin (Western Siberia). **Minerals**. https://doi.org/10.3390/min11091008 (IF – 2.5, **Q2**)

железистым цементом (лепидокрокит, гётит или редко сидерит). В разрезе речных олигоценовых железняков месторождения выделяется (Rudmin et al., 2021b) четыре основные хемогенные литофации (F1-F4) и одна терригенная литофация (F5). Следует отметить, что в отличие от континентальных железняков Чулымо-Енисейской впадины лисаковские имеют в своём составе форменные элементы (ооиды и прото-ооиды) и характеризуются повышенной мощностью (Мирошниченко и др., 1998; Яницкий, 1960).

1.3. Морфометрические особенности ооидовых структур

Для детального описания и интерпретации хемогенных фаций автором были разработаны морфометрические *кумулятивные индексы*. Они объединили структурные характеристики ооидов относительно форменных элементов и детритовой фракции. Это позволило определить слои со следами перемыва и периоды автохтонных максимумов, то есть интенсивного образования основных компонентов (ооидов) без седиментационных нарушений. Аутигенные минеральные скопления в большинстве морских (реже континентальных) железняков представлены форменными элементами – ооидами, пелоидами, микроонкоидами, бортриоидами, пизоидами, интракластами и кортоидами, реже прото-ооидами, пизоидами.

В Бакчарском месторождении ооиды преобладают относительно всех остальных форменных элементов. Конфигурации ооидов отличаются в различных слоях месторождения и используются для интерпретации степени автохтонности и параавтохтонности аутигенных зёрен, что подразумевает седиментационную сохранность или нарушенность, соответственно. На основе этого автором предлагается новых подход к оценке условий седиментации и преобразования осадочных железистых структур.

Морфометрические показатели осадочных пород измерялись путём обработки СЭМ изображений и петрографических снимков, накопленных при высоком разрешении. Морфометрические показатели подразделялись на *качественные* и *количественные*. *Качественные* морфометрические показатели включали следующие: доля сфероидов в породе, доля однородных (размер кортекса, количество концентров, ядро или центр) ооидов во фракции сфероидов, доля обломков ооидов во фракции сфероидов, доля обломков ооидов во фракции сфероидов, доля интракластов во фракции сфероидов, соразмерность фракции ооидов с терригенной фракцией, следы инъекционного врастания, другие следы физического воздействия (синерезис), соориентированность ооидов, соориентированность ооидов с терригенной фракцией. Эти показатели за исключением следов физического воздействия оценивались по шкале от 0 до 4, где 0 это отсутствие, 1 – 0-25%, 2 – 25-50%, 3 – 50-75%, 4 – 75-100%. Следы физического воздействия оценивались как «не отмечается» и «наблюдается», что приравнивается к баллу 0 и 2, соответственно.

Количественные показатели включали следующие: диаметр ооидов, отношение максимального диаметра (длина) к минимальному диаметру (ширина) ооидов, толщина кортекса, максимальная длина терригенного обломка. Количественные показатели использовались для оценки некоторых качественных показателей, например, показателя соразмерность фракции ооидов с терригенной фракцией, так для определения преобладающего размера терригенной фракции. Количество измерений каждого показателя превышало 100. По каждому показателю в пробе рассчитывались следующие статистические величины: минимум, максимум, среднее арифметическое, стандартное отклонение, первый квартиль, третий квартиль.

Далее следующие морфометрические показатели использовались для расчёта кумулятивных значений:

индекс (прокси) автохтонности = (доля однородных ооидов + соразмерность ооидов и терригенной фракции + соориентированность ооидов + наличие соориентированности ооидов с терригенной фракцией + следы иъекционного врастания) × доля ооидов в породе (1), индекс (прокси) параавтохтонности = (доля ооидов отличительных от однородных во фракции сфероидов + доля обломков ооидов во фракции сфероидов + доля интракластов во фракции сфероидов + наличие физического изменения) × доля ооидов в породе (2).

В целом, ооидовая фракция морских железняков Западной Сибири имеет ряд особенностей и неоднородностей на примере Бакчарского месторождения. Предполагается, что высокая доля однородных ооидов по их размеру, толщине кортекса и степени удлинения (рис. 3 А-В) в слоях железняков являются свидетельством их автохтонной природы, то есть они практически не подвергались локальному переносу. В некоторых интервалах разреза отмечается соразмерность ооидовой и терригенной фракции практически без наличия их обломков (рис. 3 Б), что трактуется как ненарушенные слои. Эти интервалы отмечаются в следующих слоях разреза месторождения: (1) средний сантон, (2) верхний сантон, (3) средний кампан, (4) граница кампан-маастрихт, (5) средний маастрихт, (6) верхний маастрихт и (7) граница палеоцен-эоцен. К тому же во многих слоях (чаще всего в сантонских слоях) фиксируются следы врастания ооидов друг в друга в виде выпукло-вогнутых контактов с минеральным (гётитовым) мезостазисом (рис. 3 Г). Инъекционные взаимодействие между ооидами указывают на растворение внешней части кортекса за счёт уплотнения и пластических деформаций, за счёт высокой хрупкости при слабом механическом воздействии эти минеральные «мостики» могли разрушаться. Следовательно, их сохранность строго свидетельствует об автохтонности породы.



Рис. 3. СЭМ-изображения ооидовых структур автохтонной и параавтохтонной природы в железняках Бакчарского месторождения. (А) Ооиды и кортоиды с высокой долей однородности среди слабо слоистого лепидокрокит-глинистого матрикса с выпукло-вогнутыми контактами ооидов с гетитовым мезостазисом (красная стрелка; F3, палеоцен). (Б) Ооиды соразмерные с аллотигенной фракцией, имеющие относительно однородную толщину кортекса и выпукловогнутые контакты ооидов с гетитовым или бертьериновым мезостазисом (красная стрелка) в железняке с сидерит-нонтронитовым цементом (F4, сантон). (В) Ооиды с высокой долей однородности, имеющие отличительные размеры от терригенной фракции (F5, маастрихт). (Г) Выпукло-вогнутый контакт ооидов с гетитовым мезостазисом (F4, сантон). (Д) Неоднородные ооиды с их обломками и интракласты (F4, палеоцен). (Е) Ооидовый железняк с повышенной долей интракластов (F5, маастрихт). intr - интракласты, ооd – ооid, pel – peloid, Qz – кварц.

С другой стороны, в некоторых слоях месторождения отмечаются разнородные ооиды, что можно считать неоднородностью хемогенной структуры породы. Наличие ооидов различных размеров и/или конфигураций (рис. 3 Д), а также наличие обломков ооидов и интракластов указывают на их привнос или переотложение в одной области. Повышенная доля разнородных ооидов интерпретируется как параавтохтонность, то есть переосаждение в локальной области. Также в некоторых интервалах разреза доля интракластов может достигать около 50% от

ооидовой фракции (рис. 3 E), что часто коррелирует с повышенной долей разнородных ооидов или их обломков. Это может указывать на перемыв отложений (скрытую поверхность размыва) за счёт влияния интенсивной волновой деятельности или слабого поднятия бассейна. В целом, отмечается постепенное увеличение доли интракластов от коньякских железняков к эоценовым, что связано с постепенной эволюцией бассейна и в разной степени переотложением хемогенного материала.

1.4. Условия седиментации

Накопление железняков Бакчарского месторождения происходило на фоне неоднократной смены условий седиментации от прибрежных до мелководно морских с различной биопродуктивностью и интенсивностью поступления как детритового материала, так и металлоносных растворов. Морфометрические особенности форменных элементов (ооиды, пелоиды, интракласты) относительно аллотигенной фракции (кварц, полевые шпаты) позволяют детализировать устойчивость или перераспределение осадочного материала в фациях железняков морского бассейна. Предлагается считать, что максимумы накопления автохтонных ооидов указывают на периоды интенсивного поступления металлоносных растворов в определенные периоды накопления железняков. Во многих слоях месторождения автохтонные максимумы (рис. 4) совпадают с периодами гипоксии морского дна, выраженными в отклонении изотопного состава карбонатного углерода и кислорода (Rudmin et al., 2022с), редоксчувствительными геохимическими прокси (Rudmin et al., 2020а) и специфическими *in situ* минеральными ассоциациями (Rudmin et al., 2022с, 2018b), о которых будет подробно описано в последующих разделах работы.

Количество и размеры аллотигенного материала, его форма и степень цементации, наличие детрита указывают на неоднократную смену условий осадконакопления (рис. 5) от прибрежных (F1 и F3), шельфовых (F2 и F5, F6) до дистальных (F2, F4, F5). Как правило отложения фации F4 и реже F3 включают наибольшее количество автохтонных максимумов в своих разрезах (рис. 5). Латерально фации прибрежных условий (F1, F3) сменяются по направлению от предполагаемой береговой линии на фацию песчано-глинистых отложений (F2). Осаждение хемогенных фаций контролировалось следующими факторами среды: (а) глубина моря и уровень базиса прибрежных волн (мелкая глубина и волноприбойное воздействие для F3, повышенная глубина для F4-F6), (б) физико-химические условия придонного слоя (кислородные для F3, субоксические для F5-F6, аноксические для F4), (в) интенсивность поступления железоносных флюидов (высокая для F3-F4). Схематически эти параметры показаны на графической фациальной модели месторождения (рис. 5).



Рис. 4. Репрезентативные схематические литостратиграфические колонки Бакчарского месторождения с детальной характеристикой *in situ* минералов, интерпретацией фаций, скрытых поверхностей размыва и автохтонных максимумов (Rudmin et al., 2025a *in Review*). Дополнительно на схеме показаны изотопные экскурсы карбонатного углерода и кислорода (Rudmin et al., 2022с), профиль геохимического редокс-прокси Mo EF (Rudmin et al., 2020a), а также основные геологические события позднего мела и раннего палеогена (Gale et al., 2020; Speijer et al., 2022) и предполагаемые неизвестные региональные события.

В целом морская обстановка формирования месторождения сопоставима с известными следующими бассейнами: ордовикские толщи острова Бэлл и формации Вабана в Ньюфаундленд (Todd et al., 2019), ордовикские толщи Уэлш бассейна (Dunn et al., 2021), эпиконтинентальные силурийские Клинтонские железняки в горной системе Аппалачи (Matheson and Pufahl, 2021). Схожие структуры пород и минеральный состав указывают на близкие гидродинамические и физико-химические условия формирования железняков. К примеру фация ооидовых и пелоидовых железняков с глинистым матриксом (F5) Бакчарского месторождения имеет общие черты с фацией пелоидовых волнисто слоистых зеленоватых алевролитов формации Вабана в Ньюфаундленде (Todd et al., 2019). Их схожесть выражена в преимущественно мелкозернистой или алевритовой терригенной фракции, неясной паралелльной слоистости, глинистом матриксе, наличии железистых ооидов и пелоидов, глауконита, фрамбоидов пирита, и в латеральной смене на фацию слоистых алевролитов для формации Вабана или фацию песчано-глинистых отложений (F2) для Бакчарского месторождения. С одной стороны, в случае ордовикского бассейна осаждение фации подразумевает субоксичные донные условия с апвеллинговым

притоком металлоносных вод, что подтверждается наличием слоёв фосфоритов (Todd et al., 2019). Отсутствие латеральной фациальной смены кислородных и субоксических условий накопления железняков (в одном горизонте) во многих месторождениях (Dunn et al., 2021; Matheson and Pufahl, 2021; Ojo et al., 2021; Todd et al., 2019), включая Бакчарское, опровергает основной приток металлоносных вод речным плюмом для формирования железняков, как это предлагается в теории континентального сноса (Knox, 1970; Van Houten and Purucker, 1984; Young, 1989b). Если бы основная часть железа поступала с речными водами, то различные физико-химические условия от проксимальных к дистальным областям шельфа, обеспечивали бы смену фаций железняков с аутигенными минералами, характерными для условий от кислородных к субоксическим и аноксическим. С другой стороны, в Бакчарском месторождении крайне слабо распространены фосфориты, что затрудняет интерпретацию их накопления в следствии активного апвеллинга в эпиконтинентальном Западно-Сибирском море, однако этот момент требует будущих исследований. Таким образом, под критическим сомнением остаются континентальные источники. Высоковероятно поступление металлоносных растворов было возможно за счёт флюидной разгрузки (Rudmin et al., 2022c, 2021b) в районе бассейна седиментации, наиболее ответственным тектоническим процессом которой, могла служить постактивность погребенных рифтовых систем (Cherepanova et al., 2013; Сурков и др., 1997, 1982) вдоль восточного обрамления Западной Сибири.

Сравнение интерпретируемых условий седиментации с эталонными речными железняками Лисаковского месторождения и современными озерными² или болотными условиями^{3,4}, также поддаётся ряду особенностей. С учётом работ предшественников (Формозова, 1959; Яницкий, 1960) автором были проинтерпретированы условия накопления железняков Лисаковского месторождения (Rudmin et al., 2021b). Присутствие литокластов, хорошая сортировка материала и обилие крупнообломочных зёрен в фации F1 (крупнозернистых песчаников и конгломератов с железняками) предполагает её отложения в донной русловой обстановке (стержневая часть/тальвег), тогда как отложения фации F2 (крупнозернистый песчаник с железняками) накапливались в основной части русловых отложений (прибрежная часть). Микрослоистость и преобладание зерен преимущественно песчаного размера указывают на формирование фации F3

² Baldermann, A., Wasser, O., Abdullayev, E., Bernasconi, S., Löhr, S., Wemmer, K., Piller, W.E., **Rudmin, M.**, Richoz, S., 2021. Palaeo-environmental evolution of Central Asia during the Cenozoic: New insights from the continental sedimentary archive of the Valley of Lakes (Mongolia). Climate of the Past 2021, 1–39. https://doi.org/10.5194/cp-2021-32 (IF - 4.295, **Q1**)

³ **Rudmin, M.**, Ruban, A., Savichev, O., Mazurov, A., Dauletova, A., Savinova, O., 2018. Authigenic and Detrital Minerals in Peat Environment of Vasyugan Swamp, Western Siberia. **Minerals** 8, 1–13. https://doi.org/10.3390/MIN8110500 (IF – 2.5, **Q2**)

⁴ **Rudmin, M.**, Wilson, M.J., Wilson, L., Savichev, O., Yakich, T., Shaldybin, M., Ruban, A., Tabakaev, R., Ibraeva, K., Mazurov, A., 2020. Geochemical and mineralogical features of the substrates of the Vasyugan Mire, Western Siberia, Russia. **CATENA** 194, 104781. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104781 (IF – 6.2, **Q1**)

(мелко- и среднезернистый песчаник с железняками) в относительно спокойных гидродинамических условиях пойменных отложений, тогда как косая слоистость фации F4 (средне- и крупнозернистые песчаники с железняками) предполагает её осаждение в дельтовом канале. Фация F5 (глинистых алевролитов) интерпретируется как отложения прибрежной равнины.



Рис. 5. Схематическая модель осадконакопления Бакчарского месторождения, показывающая фациальные взаимоотношения (Rudmin et al., 2025a *in Review*). Многие обозначения на разрезе соответствуют рис. 1 В. Фации: F1 – фация средне- и мелкозернистых песчаников; F2 – фация песчано-глинистых отложений; F3 – фация слабо сцементированных ооидовых железняков с лепидокрокитовым цементом; F4 – фация крепко сцементированных ооидовых железняков с сидеритовым цементом; F5 – фация ооидовых и пелоидовых железняков с глинистым матриксом; F6 – фация глауконитолитов, глауконитовых песчаников и алевролитов.

Последовательная смена литофаций, выявленная на Лисаковском месторождении, а также наличие пресноводной фауны и флоры подтверждают преимущественную седиментацию в условиях речного и дельтового русла. Литофации с хорошей сортировкой и высоким содержанием обломочного материала (преимущественно кварца) отражают колебания гидродинамических условий в речной системе. Грубо- и крупнозернистые фации в изобилии встречается в западных частях и редко наблюдаются в восточной части Лисаковского месторождения, что согласуется с восточным направлением палео-течения. Следовательно, потенциальные зоны мобилизации вещества должны были располагаться западнее Лисаковского месторождения. Слабые изменения литокластов (и интракластов) железняков, их плохая сортировка и преимущественно субугловатая форма обломочного материала свидетельствуют о близком расположении источника вещества.

Меловые толщи с континентальными железняками в Чулымо-Енисейской впадине характеризуются циклической сменой двух основных литофации (макрофации): серовато-коричневых косослоистых песчаников (русловая), голубовато-серых алевролитов с железняками (пойменно-озёрная). Фация косослоистых песчаников состоит из двух микрофаций: мелкозернистые песчаники со слабо проявленной косой, реже волнистой слоистостью (прибрежная часть русла) и среднезернистые ритмично сортированные, косослоистые песчаники (стержневая и частично прибрежная часть русла). Тонкие пласты ожелезненных и карбонатизированных пород приурочены к отложениям алевролитов, что указывает на иммобилизацию переносимого железа в условиях застойных вод. Такая обстановка способствует рассеянному концентрирования железняков в пойменно-озёрных фациях. Достаточно низкая мощность линз и пластов железняков в этих залежах не позволяет оценить их ресурсный потенциал на уровне выше мелких проявлений, что несопоставимо как с одновозрастным Бакчарским месторождением, так и предположительно однотипным Лисаковским.

Согласно теории «континентального сток» на данном этапе фациального анализа можно предположить, что, железо, транспортируясь с палео-речными артериями от горных областей Алтае-Саянской складчатой области до областей седиментации Западно-Сибирского моря преодолело крупную аккумулятивную равнину Чулымо-Енисейской котловины без существенного концентрирования с накоплением речных месторождений. Что не согласуется с формированием эталонного Лисаковского месторождения, для которого речной перенос осадочного материала и предположительно рудного от склонов Южного Урала или Казахского нагорья (Яницкий, 1960) имел меньшие или схожие расстояния с Чулымо-Енисейской котловиной. Соответственно в этом несоответствие ставится вопрос о том, что теория «речного переноса» не отвечает предполагаемому «горному» источнику либо для Бакчарского месторождения, цля котловины были бы найдены крупные речные железорудные залежи с хемогенными структурами.

Однако, если заключить что континентальные месторождения Тургайского прогиба на примере Лисаковского месторождения образовывались в руслах и дельтах рек за счёт размыва морских ооидовых железняков верхнемелового Аятского бассейна согласно теории механического накопления, выдвинутой для месторождений Западной Австралии (Morris and Ramanaidou, 2007), то это обеспечивало бы перенос железорудного вещества (ооидов) на относительно короткие расстояния. На жизнеспособность этой теории для лисаковских железняков указываются

следующие их особенности (Rudmin et al., 2021b): обилие микротрещин в ооидах, заполненных гидрогётитом; регулярное наличие интракластов и ботриоидов; частые проявления прото-ооидов (без микротрещин) в цементе; сходство геохимических характеристик аятских и лисаковских железняков. При принятии подобной модели, во-первых, ответственность за источники железа для континентальных залежей Тургая переходит на меловой морской Аятский бассейн, вовторых, это объясняет отсутствие крупных залежей речных железняков в пределах восточной части Западной Сибири и Чулымо-Енисейской котловины и, в-третьих, требует критического пересмотра генезиса морских железняков как Западной Сибири, так и Северного Казахстана.

1.5. Источники терригенного материала

Набор аллотигенных минералов, смена их ассоциации в разрезе Бакчарского месторождения и непостоянный возраст детритового циркона указывают на различные источники привноса терригенного материала в бассейн седиментации. С учётом предложений предшественников (Белоус и др., 1964) и полученных данных ближайшими кандидатами в качестве источников осадочном материала для бассейна месторождения в сантонское время выступали пермьтриасовые интрузивные образования Томь-Колыванской складчатой зоны, Салаирской складчатой системы и Хмелевского прогиба, а в течении маастрихтского и палеоценового времени часть материала приносилась из палеозойских интрузивных образований Кузнецкого разнородные потенциальные питающие Алатау. Выявленные провинции позволяют предполагать закономерное изменение аутигенных структур, минерального и химического состава железняков по мере их омоложения. Однако, в разрезе месторождения отмечается только циклическая смена in situ минеральных ассоциаций как включений, так и цемента отложений, которая также отражается в геохимическом «облике» соответствующих слоёв (Rudmin et al., 2022c).

1.6. Периодизация осаждения железняков

Чередование фации и связанных с ними периодов минералообразования разных стадий (от аутигенных до прогрессивных) доказывает неоднократное поступление новых порций металлоносных растворов в районе Бакчарского месторождения⁵. Условия седиментации, включающие интенсивность поступающих растворов в придонные осадочные слои, во многом

⁵ **Rudmin, M.,** Matheson, E., Kalinina, N., Novgorodtseva, K., Maximov, P., Ruban, A., 2024. Sedimentation and formation of Late Cretaceous and Paleogene ironstones in ancient epicontinental West Siberian Sea. Sedimentology (**Under Review**; IF – 3.5, **Q1**)

определяли результирующий петрографический, минеральный и химический облик железняков (рис. 5), повышая их палеогеографическое значение^{6,7}.

Первый максимум флюидной мобилизации в Западно-Сибирском бассейне железняков на примере Бакчарского месторождения соответствует сантонскому времени, что вещественно отражается в преобладании автохтонных железистых ооидов и слабом максимуме геохимических индексов биопродуктивности с последующей гипоксией морского дна в подстилающих и нижних слоях железняков. Наличие флюидных включений в сидеритовом цементе с температурой гомогенизации 170-300 °C (Rudmin et al., 2022с), а также отсутствие явных жильных или эксплозивных тел позволяет предполагать скрытую диффузионную флюидную активность в районе месторождения подобную современному гидротермальному полю Вон Дамм (Lough et al., 2019) или вблизи о. Тринидад (Kimberley, 1994) в Карибском море. Первый цикл рудообразования вероятней всего протекал на фоне слабого поднятия территории. Это отражается в регрессивной смене терригенных компонентов в разрезе нарымского горизонта. Первый цикл имел как минимум два основных акта притока растворов, что фиксируется двумя максимумами автохтонного накопления ооидов: *ранним и поздним сантоном*.

Следующий временной период (кампан) сопровождался слабой флюидной активностью на фоне трансгрессивного режима, однако завершался на *границе с маастрихтом* новой массовой разгрузкой флюидов, что в итоге привело к формированию мощного колпашевского горизонта с подстилающей толщей глауконитовых отложений. Последнее также объясняется предшествующим и краткосрочным повышением биопродуктивности с гипоксией придонного слоя (Rudmin et al., 2020a), как фактор массового и благоприятного накопления «затравочного» материала (морские фекалии и раковины фораминифер) для формирования глауконита⁸ (Banerjee et al., 2016, 2012; Rudmin et al., 2017a).

Рудообразование протекало практически в течение всего маастрихтского отрезка с тремя основными максимумами накопления автохтонных компонентов: сингенетичных ооидов и пелоидов или глауконитовых глобулей – *поздний кампан, средний маастрихт* в сопровождении со слабым поднятием, скрытым размывом и регрессией, *поздний маастрихт* с последующим скрытым размывом на границе маастрихт-палеоцен (рис. 4). Практически каждый слой с

⁶ Galili, N., Shemesh, A., Yam, R., Brailovsky, I., Sela-adler, M., Schuster, E.M., Collom, C., Bekker, A., Planavsky, N., Macdonald, F.A., Préat, A., **Rudmin, M.**, Trela, W., Sturesson, U., Heikoop, J., Aurell, M., Ramajo, J., Halevy, I., 2019. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides. **SCIENCE** 365, 469–473. https://doi.org/10.1126/science.aaw9247 (**IF** – **56.9**, **Q1**)

⁷ Galili, N., Bernasconi, S., Nissan, A., Alcolombri, U., Di Bella, M., Blattmann, T., Haghipour, N., Italiano, F., Jaggi, M., Kaplan-Ashiri, I., Lechte, M., Porter, S., **Rudmin, M.**, Spencer, R., Wohlwend, S., Hemingway, J., 2024. The geologic history of marine dissolved organic carbon from iron oxides. **NATURE** (**Under Review; IF – 64.8, Q1**)

⁸ Rudmin, M., Banerjee, S., Mazurov, A., 2017. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. Sedimentary Geology 355, 20–30. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.04.006 (IF – 2.8, Q1)

автохтонным максимум сопровождается редкой минерализацией в виде вюртцита и галенита, барита или пирротина среди сидеритового (см. раздел 2.3), сидерит-нонтронитового цемента (Rudmin et al., 2022с). Наличие разрушенных глауконитовых глобулей и апатитовых зёрен, пронизанных прожилками сидерита (см. раздел 2.2.1), указывает на скрытую поверхность размыва в среднем маастрихте, вероятно после интенсивной флюидной разгрузки и слабого поднятия территории, а также на быструю смену условий осадкообразования с фации F2 к F4 за счёт флюидной мобилизации.

В течении палеоцена происходила последовательная регрессия с неоднократными флуктуациями уровня моря и изменениями береговой линии, что отражается в разнонаправленной смене терригенной фракции железняков. После перерыва осадконакопления происходило осаждение крупнообломочных пород в совокупности с ооидами и их интракластами, что фиксируется в базальной части палеоценовой толщи. Далее осадконакопление в течении позднего палеоцена протекало при интенсивной флюидной мобилизации, что привело к формированию железняков бакчарского горизонта как правило двухуровневого строения с двумя или тремя автохтонными максимумами (рис. 4). Хорошо сохранившаяся часть позднепалеоценовых железняков маркирует начало перехода к эоцену на фоне контрастного отклонения стабильных изотопов углерода в карбонатах и органическом веществе (Rudmin et al., 2022с, 2018b). Этот интервал маркирует период климатического коллапса на территории Западной Сибири – так называемый палеоценэоценовый термический максимум ($\Pi \ni TM$) (Frieling et al., 2014; Iakovleva et al., 2001; Kaya et al., 2022; Rudmin et al., 2018b), который мог бы также спровоцирован выбросами парниковых газов, что возможно при учитывании «флюидной» теории генезиса железняков. Следами этого процесса в породах Бакчарского месторождения выступает метан во флюидных включениях сидерита позднепалеоценовых железняков (Rudmin et al., 2022с). Следствием массовой мобилизации флюидов в восточной части Западной Сибири мог послужить новый и вероятно последний акт интенсивной пост-рифтовой активности на фоне краткосрочного подъёма территории.

1.7. Выводы: первое защищаемое положение

Латеральная смена отложений морских железняков Западной Сибири на примере Бакчарского месторождения выражается в замещении хемогенных фаций терригенными или в смене терригенных фаций – песчаников на песчано-глинистые породы. Интенсивность поступления железонасыщенных флюидов и физико-химические условия придонного слоя определяются как ключевые факторы разнообразия хемогенных фаций. Акты поступления рудного вещества в бассейн седиментации выявляются по слоям железняков с автохтонной ооидовой фракцией и

сопоставляются с несколькими возрастными интервалами. Перекрытие этих слоев отложениями с признаками скрытого размыва характеризуется повышенным уровнем параавтохтонных компонентов.

2. ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗНЯКОВ

2.1. Характеристики и механизмы формирования основных рудных компонентов (ооидов, пелоидов и микроонкоидов)

Основные рудные компоненты железняков имеют следующие морфологические формы ^{9,10}: ооиды, пелоиды, микроонкоиды, интракласты, пизоиды, кортоиды, ботриоиды, прото-ооиды, цемент пород и другие (рис. 3). Ооиды, пелоиды, кортоиды и микроонкоиды условно объединяются в группу «железистые сфероиды», каждая из этих форм играет важную роль в формировании железняков месторождения.

2.1.1. Классификация хемогенных форм, морфология и минеральный состав железистых сфероидов

В толще Бакчарского месторождения (Западная Сибирь) преобладают (в порядке уменьшения доли) ооиды, пелоиды, микроонкоиды, а также кортоиды, ботриоиды и интракласты.

Ооиды (рис. 6 А-Б) представляют собой сферические (или слабо эллиптические) зёрна с размером в диаметре не более 0.5 мм, которые состоят из ядра или бесструктурного центра и внешнего концентрически-зонального слоя (кортекса). Концентрически-зональное внутреннее строение выражено в ритмичном чередовании зон (концентры или ламиналии) с преобладанием бертьерина или гётита. Важно отметить, что это не мономинеральные зоны, а концентры с преобладанием филлосиликатной или гидрооксидной железистой фазы (Rudmin et al., 2022b). Толщина и количество концентрических зон в ооидах из различных рудных горизонтов отличается. В кортексе ооидов обнаруживаются минеральные микропримеси, такие как фосфаты редкоземельных элементов (условно «аутигенный монацит»), реже вюртцит, барит, галенит, пирит и клаусталит.

Пелоиды (рис. 6 В-Г) характеризуются однородным строение в виде сплошной массы гётита и бертьерина. Бертьерин в пелоидах преобладает над гётитом (или гидрогётитом), что впоследствии отражается на их химическом составе. Иногда отмечаются неоднородности во внутреннем строении, выраженные в заполнении микротрещин одним из преобладающих минералов. Размер пелоидов не превышает 1 мм. Внешняя форма может быть сферическая, элипсоидная или даже лопастная, которая напоминает форму глауконитовых зёрен. Иногда в

⁹ **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Maximov, P., Novoselov, A., Trubin, Y., Smirnov, P., Abersteiner, A., Tang, D., Mazurov, A., 2022. Origin of ooids, peloids and micro-oncoids of marine ironstone deposits in Western Siberia (Russia). **Journal of Asian Earth Sciences** 105361. https://doi.org/10.1016/J.JSEAES.2022.105361 (IF – 3.0, **Q1**)

¹⁰ Kalinina, N.A., **Rudmin, M.A.**, Sherstyukov, M., Maximov, P., Kerimov, A.-G., 2024. Origin of iron-rich minerals, ooids and pisoids in the Jurassic ooidal ironstones of the Labino-Malkin region (Caucasus). **Journal of Palaeogeography**. https://doi.org/10.1016/j.jop.2024.04.003 (IF – 2.9, **Q1**)

центре пелоидов обнаруживаются реликты глауконита или смектитово-иллитовых сгустков, что можно интерпретировать как результат преобразования исходного минерала.



Рис. 6. СЭМ-изображения ооидов (А-Б) и пелоидов (В-Г) Бакчарского месторождения и ПЭМснимки их кортекса (оболочки) с картинами локальной электронной дифракции. (А) Ооид с элипсовидной формой и химическим составом в локальной области различных концентров. ПЭМ-изображения показывают гетерогенный минеральный состав кортексов в виде изометричных и короткопризматических нанокристаллов гетита (Gth) и волокнистых и чешуйчатых кристаллов бертьерина (Brh). Минеральные фазы заверяются по характерным межплоскостным расстояниям (d, Å) на картинах локальной электронной дифракции. Brh – бертьерин, Gth – гётит, LREE-ph – фосфат лёгких РЗЭ.

Микроонкоиды Бакчарского месторождения характеризуются размерами от 100 мкм до 1-2 мм и специфической внутренней морфологией (рис. 7 А), свидетельствующей об их возможном биогенном происхождении. По распространенности они существенно уступают ооидами и пелоидам. Микроонкоиды имеют сферическую или эллипсовидную форму. В некоторых случаях в них отмечается биокластическое внутреннее ядро в виде раковинообразных включений. Микроонкоиды состоят гётита, гидрогётита и бертьерина, в редких случаях они замещаются

сидеритом. Во внутренней структуре микроонкоидов обнаруживаются нитеподобные формы (филаменты) с закрученными очертаниями размером от 100 до 2000 нм (рис. 7 Б), содержащие примесь серы. Микробиологическая природа микроонкоидов подтверждается пиками липидов и углеводов (целлюлозы) на Раман-спектрах (рис. 7 В).



Рис. 7. Микроонкоиды в железняках Бакчарского месторождения: (А) СЭМ-снимок микроонкоида элипсовидной формы, (Б) СЭМ-снимок филамента с элементным составом, отличающимся с повышенной долей серы (5.3%), (В) Раман-спектр с проявлением пиков липидных соединений. Glt – глауконит, Sd – сидерит, Qz – кварц.

2.1.2. Геохимия минералов ооидов и пелоидов

Железистые сфероидов (ооиды и пелоиды) характеризуются следующим средним химическим составом: $Fe_2O_{3(общ)}$ 59.8%, SiO₂ 10.6%, Al₂O₃ 6.2%, P₂O₅ 1.6% и др. Ооиды отличаются слабо повышенной долей $Fe_2O_{3(общ)}$ и P₂O₅ при пониженной SiO₂, для пелоидов напротив характерно слабо пониженное содержание $Fe_2O_{3(общ)}$ и P₂O₅ при повышенных SiO₂ и Al₂O₃ за счет преобладания в составе бертьерина. Микроонкоиды (онкоиды) отличаются повышенным содержание S.

Положительная корреляция основных оксидов железистых сфероидов прослеживается в следующих отношениях: Fe/P, Si/Al и Al/Mg. Увеличение железа и фосфора отражает тесную минеральную связь между аутигенными железистыми и фосфатными минералами, при чем последние формируются внутри ооидов и пелоидов в качестве минеральных микропримесей. Тесная связь между Si, Al и Mg связана с филлосиликатной минеральной фазой, которая всегда присутствует во всех видах сфероидов. При этом характерная отрицательная корреляция Fe с Si или Al отражает уровень отношения железистых (окси)гидроксидов к филлосиликатам, и она максимальная для микроонкоидов. Это доказывает их преимущественно гидрогётитовый состав, в то время как ооиды имеют приблизительно равную долю гётита и бертьерина. Отрицательная корреляция Si и P указывает на то, что фосфаты связаны преимущественно с (окси)гидроксидной фазой.

Тонкие геохимические особенности основных железистых фаз изучались на основе микроэлементного состава кортекса ооидов и пелоидов Бакчарского месторождения. Было

выявлено, что ооиды и пелоиды относительно обогащены As, Co, Ni, Zn, Pb, W, Cr, U и относительно обеднены Cu, Sr, Zr, Hf и Ba по сравнению со средними содержаниями в земное коре (Taylor and McLennan, 1985). Концентрации Bi и Th в сфероидах находятся на уровне средних содержаний в земной коре. Поведение рассчитываемых индексов микроэлементов на генетических диаграммах (Ni+Co) к (As+Cu+Mo+Pb+V+Zn) (рис. 8 A) и Co/Zn к (Co+Ni+Cu) (рис. 8 Б) указывает на гидротермальное происхождение минеральных фаз, подобных гидротермальным Fe-Mn коркам современных морей и океанов (Nicholson, 1992; Toth, 1980).



Рис. 8. Диаграммы (А) между (Ni+Co) и (As+Cu+Mo+Pb+V+Zn) (Nicholson, 1992) и (Б) между Co/Zn и (Co+Ni+Cu) (Choi and Hariya, 1992; Toth, 1980) и CЭМ-изображение с областями абляции в одном из ооидов. Точки вынесены на основе данных ЛА-ИСП-МС кортекса железистых ооидов Бакчарского месторождения. Основные минеральные фазы соответствуют гидротермальному полю.

2.1.3. Роль абиогенных и микробиальных процессов при формировании основных железорудных компонентов

Многофакторные модель формирования, включающая приток металлов, pH, Eh и состав придонной морской воды, уровень биопродуктивности и температура, способствовали образованию различных типов железистых сфероидов в Западно-Сибирском бассейне. Образование кортекса ооидов, оболочки пелоидов и микроонкоидов в морских железняках можно объяснить двумя механизмами (Rudmin et al., 2022b).

Первый механизм предполагает *абиогенное* формирование железистых ооидов и пелоидов. Ритмично-зональная или микроламинарная структура кортекса ооидов отражает короткие колебания параметров среды при химическом осаждении (гидро-)гётита и бертьерина в обстановке морского дна – на или ниже границы вода-осадок (рис. 9). Геохимические условия придонной морской воды и положение хемоклина (кислородно-субоксическая/аноксическая граница) относительно границы вода-осадок регулировали образование минералов, что в конечном итоге выражалось в преобладании гидрооксидной или филлосилкатной фазы, в редком случае карбонатной. Электростатические взаимодействия в изменяющихся субоксических

условиях способствовали адсорбции доступных ионов и микрочастиц на поверхности ранних фаз гидроокислов железа (ферригидрита). Это приводило к последующему образованию филлосиликатного «скелета». Похожий механизм объясняет происхождение бертьерингетитовых ооидов в юрских железняках на севере Швейцарии (Gehring, 1989), в современных железистых осадках Индонезии вблизи острова Махенгетанг (Heikoop et al., 1996; Sturesson et al., 2000) и в Средиземном море вблизи острова Панарея (Di Bella et al., 2021, 2019). Схожий минеральный состав и структура ооидов и пелоидов между бассейнами Западной Сибири, Лотарингии (Франция), Катч (Индия) и современными осадками подтверждают их абиогенное происхождение. Однако, некоторые ооиды и пелоиды, к примеру Бакчарского месторождения, показывают отклонения в минеральном составе относительно общей модели, в виде отсутствия отличительных по составу концентрических микроскорлупок. Предполагается, что подобные гидрогётитовые ооиды с низкой долей бертьерина (рис. 9, сценарий 1) формировались преимущественно в придонной среде, насыщенной кислородом, в условиях фации слабо сцементированных ооидовых железняков с лепидокрокитовым цементом (F1, рис. 5). Кислородно-субоксический хемоклин в этой обстановке был ниже границы вода-осадок. Пелоиды и ооиды, содержащие относительно повышенную долю бертьерина и контрастный ритмично-зональный кортекс (рис. 9, сценарий 2), образовывались в субоксических условиях. В них хемоклин находился на границе вода-осадок или незначительно выше в обстановках фаций F5-F6 (рис. 5) с повышенной или умеренной биопродуктивностью. Редкие, сложные ооиды с одним или несколькими концентрами сидерита, формировались в условиях (рис. 9, сценарий 3) гипоксии, когда граница хемоклина находилась на границе вода-осадок или выше при фации F4. Последнее явление было редким, но характерным для отличительных периодов изменения среды по примеру границы палеоцена и эоцена (Rudmin et al., 2022b).

Второй, менее распространенный механизм концентрирования железа – это *биогенное* осаждение. Морские железняки Бакчарского месторождения демонстрируют несколько признаков биогенного минералообразования, схожих с микробиальными реликтами в железняках меловой формации Клариссия (северо-восток Италии и юго-запад Франции). В целом, минеральный состав микроонкоидов соответствует ооидам, при этом «скрученная» морфология филаментов на микро- и наноуровнях в составе первых указывает на их микробиальную природу. Это подтверждается наличием следов органических молекул на Раманспектрах, а также регулярной примесью серы (Rudmin et al., 2022b).


Рис. 9. Модель формирования железистых сфероидов в морских железняках Западной Сибири с репрезентативными СЭМ-изображениями (Rudmin et al., 2022b). В сценарии 1 формируются гётитовые ооиды с низким содержанием бертьерина, характеризующиеся множеством тонких концентрических пластинок. В сценарии 2 образуются пелоиды или ооиды с высоким содержанием бертьерина и контрастным, ритмично-зональным кортексом. В сценарии 3 представлены сложные ооиды с несколькими концентрическими слоями, замещенными сидеритом.

2.2. Цемент и матрикс осадочных пород бассейна железняков

Карбонаты и филлосиликаты являются основными минералами, цементирующими железистые сфероиды и обломочную фракцию в морских и континентальных железняках. Реже цементом выступают гидрооксиды железа или фосфаты.

2.2.1. Карбонатный цемент

Карбонатные минералы различных железняков включают кальцит, сидерит, реже родохрозит, арагонит. В морских железняках Западно-Сибирского бассейна преобладает сидерит. При этом в одновозрастных континентальных железняках Чулымо-Енисейской впадины ключевым карбонатом является кальцит, а сидерит имеет локальные агрегированные формы среди глинистого матрикса (Rudmin et al., 2021а).

Сидерит Бакчарского месторождения классифицируется (Рудмин et al., 2022) на две основные (рис. 10)¹¹. К разновидности первой разновидности относится (рис. 10 А-Б) «позднедиагенетический», прожилковый или сплошной (большая часть цементирующего материала) сидерит с низкой долей примесей (MnO+MgO+CaO до 5.6%), в котором заключены первичные газовожидкие включения (ГЖВ) размером 2-6 мкм. Бимодальный характер распределения температур гомогенезации этих ГЖВ (170-210 °C и 210-300 °C) свидетельствует о порционном поступлении растворов в поровый осадок. Вторая разновидность (рис. 10 А-Б) – «раннедиагенетический» или конкреционный (скопления отдельных агрегатов), это вкрапленный сидерит с повышенной долей примесей (MnO+MgO+CaO до 23.5%) и редкими вторичными ГЖВ размером от 0.5 до 2 мкм.



Рис. 10. СЭМ-снимки разновидностей сидерита среди железняков Бакчарского месторождения (Rudmin et al., 2022c). Сидерит первой разновидности или позднедиагенетический (A-Б) в виде микропрожилкового (A) или сплошного цемента (Б). Сидерит второй разновидности или «раннедиагенетический» (В-Г) в виде рассеянной вкрапленности в матриксе (В), а также в тесной ассоциации с фрамбоидами пирита (Г). Gth – гётит, Ро – пирротин, Ру – пирит, Sd – сидерит, Sme – смектит, Qz – кварц, Wur – вюртцит.

Отличительные ассоциации аутигенных минералов в цементе ооидовых железняков Бакчарского месторождения (Rudmin et al., 2022c, 2018b) свидетельствуют о смене геохимических зон в

¹¹ **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Sinkina, E., Ruban, A., Kalinina, N., Smirnov, P., 2022. A study of iron carbonates and clay minerals for understanding the origin of marine ooidal ironstone deposits. **Marine and Petroleum Geology** 142, 105777. https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2022.105777 (IF – 4.2, **Q1**)

маломощных осадочных интервалах от метановой через сульфидную (сульфат-метановая транзитная зона) до железистой (зона редукции железа). Эти зоны маркируются следующими соответствующими минеральными ассоциациями цемента (снизу-вверх): иллит + смектит (нонтронит) + сидерит (первой разновидности) + вюртцит, иллит + смектит (нонтронит) + каолинит + сидерит (первой разновидности) + пирротин + грейгит, иллит + каолинит + фрамбоидальный пирит + сидерит (второй разновидности), иллит + каолинит + гидрогётит. Подобные минеральные зоны описываются в обстановках с регистрируемой восходящей диффузией углекислоты и метана через осадки морского дна (Lin et al., 2016; Roberts, 2015; van Dongen et al., 2007; Xu et al., 2017). Так, в разрезе Бакчарского месторождения эти слои имеют мощность от 1 до 5 м. Слои с контрастной вертикальной зональностью аутигенных минералов интерпретируются как интервалы, указывающие на периоды интенсивного притока металлоносных флюидов. В толще месторождения проксимальная зона с вариациями сидерита, набором редких аутигенных минералов и филлосиликатов имеет локальный характер, однако она прослеживается по корреляции литологических колонок близрасположенных скважин (Rudmin et al., 2022с). Предполагается, что это были области диффузии металлоносных флюидов.

Как правило, основание этих слоёв (рис. 4) цементируется позднедиагенетическим сидеритом (первой разновидности) с ГЖВ и изотопно-легким карбонатным углеродом (рис. 11; δ¹³C от -39.5 до -30‰ при δ^{18} O от -15 до -5‰). Бюджет изотопного состава карбонатного углерода по большей части соответствует термогенному углероду (Stakes et al., 1999; Tang et al., 2018; Whiticar, 1999; Zhu et al., 2019), либо разбавлению биогенного с морским. Однако, химическая «чистота» сидерита первой разновидности, прожилковые или сплошные структуры и наличие ГЖВ, указывают на отсутствие интенсивного разбавления. Подобные слои в разрезе месторождения интерпретируются как периоды и зоны восходящего флюидного просачивания, в процессе которого поступали ионы железа, поскольку подобные вертикальные зоны характерны для толщ именно железняков, а не для вмещающих песчаников или алевролитов. В составе этих железняков сидерит в качестве цемента имеет флюидные включения с относительно высокой температурой гомогенизации (170-300 °C). Газовая фаза зачастую состоит из H₂S или CO₂, CH₄. Верхняя часть подобных слоёв имеет сидерит второй разновидности (раннедиагенетический) с утяжеленным изотопным составом углерода (δ^{13} С от -28.5 до -12 ‰ при δ^{18} О от -28.5 до -2‰). Широкая вариативность изотопного состава указывается на смешанную природу углерода, что возможно при разбавлении гидротермального флюида с осадочным углеродом и морскими карбонатами (Stakes et al., 1999; Whiticar, 1999; Zhu et al., 2019). Предполагается, что подобный комплекс изотопов углерода в этом сидерите сформировался за счёт «провокационного» смешения производимого углерода на морском дне с гидротермальными флюидами (Beukes et al., 1990; Jiang et al., 2022; Kaufman et al., 1990).

39



Рис. 11. Соотношение стабильных изотопов углерода и кислорода в сидерите Бакчарского месторождения с интерпретацией зон рудопроизводного процесса (Rudmin et al., 2022с).

2.2.2. Глинистый матрикс

В целом среди глинистых минералов в осадочных железняках встречаются смектиты, иллитсмектиты, иллит, глауконит, хлориты, каолинит и другие. Морские железняки Западно-Сибирского бассейна на примере Бакчарского месторождения имеют следующее разнообразие филлосиликатов в глинистом матриксе: смектиты (нонтронит, монтмориллонит, сапонит и бейделлит), иллит, иллит-смектиты, каолинит и хлориты. Континентальные железняки Чулымо-Енисейской впадины имеют матрикс пород, состоящий главным образом из смектитов и хлоритов (Rudmin et al., 2021а).

2.2.3. Минеральная зональность цемента пород

Закономерные изменения минерального и химического состава филлосиликатного матрикса Бакчарского месторождения согласуются с изменением пространственных зон притока карбонатного и рудного вещества, указывая на потенциальные проксимальные зоны рудообразующего процесса (Rudmin et al., 2022с). Максимальная доля каолинита приурочена к слоям с высокой долей сидерита первой разновидности (позднедиагенетический) с наименьшими значениями δ^{13} С. Ниже или выше зоны максимального насыщения этим сидеритом происходит утяжеление δ^{13} С при этом возрастает доля иллит-смектита и монтмориллонита в глинистой фракции.

Можно предположить, что каолинитизация в матриксе морских железняков косвенно указывает на проксимальные зоны низкотемпературной эмиссии, в то время как накопление монтмориллонита – на промежуточные и дистальные зоны. Для разделения дистальной, промежуточной и проксимальной зоны относительно карбонатообразования был выдвинут минеральный индекс «К/М», который позволил оценить соотношение доли филлосиликатов 1М

40

типа (каолинит) к основным разбухающим филлосиликатам 2М типа (иллит, иллит-смектит, смектиты). Индекс К/М в проксимальных зонах имеет следующие вариации 1.1-8.0, в умеренных (промежуточных) зонах – 0.6-1.4, в дистальных – 0.2-0.7. Каолинитизация уже отмечалась как следствие диагенеза в мел-палеогеновых железняках бассейна Асуан в Египте (Salama, 2014).

Химический состав минералов группы смектита изменяется под предполагаемым влиянием металлоносных растворов (рис. 12). Смектиты в проксимальной зоне характеризуются преобладанием нонтронитовой фазы, за счёт увеличения доли железа в кристаллических октаэдрических позициях относительно исходных смектитов (монтмориллонит). На диаграмме отношения Fe к сумме Mg и Al в октаэдрических сетках (рис. 12 E) проявлена обратная корреляция между уровнями атомов Fe и другими металлами в октаэдрах. Это указывает в сторону последовательного и прогрессивного замещения Fe на Al или Mg. Вероятно, это свидетельство трансформации монтмориллонитового и иллитового матрикса в нонтронитовый и нонтронит-сапонитовый как результат агрессивного воздействия железосодержащих флюидов на восприимчивую слоистую структуру минералов (Rudmin et al., 2022с). Нонтронит-каолинит-хлоритовая и монтмориллонит-сапонит-нонтронитовая ассоциации глинистого матрикса заполняют часть межзернового пространства совместно с сидеритовым цементом. При этом первая ассоциация филлосиликатов (преимущественно каолинит, а также хлорит и нонтронит) приурочена к слоям железняков с сидеритом, имеющим изотопно-легких состав углерода.



Рис. 12. Диаграммы химического состава филлосиликатов: (A) SiO₂ к Al₂O₃; (Б) FeO_(общ) к Al₂O₃; (В) K₂O к Al₂O₃. Бинарные диаграммы для минералов группы смектитов (атомы на формульную единицу (a.p.f.u.)): (Г) Al/Si к Mg/Fe; (Д) Al_{tetr} к Fe_{oct}/(Fe+Mg+Al)_{oct}; (Е) Fe_{oct} к (Mg+Al)_{oct}.

Прибрежно-морская фациальная обстановка способствовала накоплению монтмориллонитового и иллитового матрикса, который трансформировался в нонтронитовый и сапонитовый при активизации циркуляции гидротермальных растворов через морские осадки (рис. 13). В итоге

проксимальная зона флюидной миграции отличается нонтронит-каолинит-хлоритовой ассоциацией глинистого матрикса с сидеритом первой разновидности (δ^{13} C от -39.5 до -30‰ и δ^{18} O от -15 до -5‰), промежуточная зона – монтмориллонит-иллит-сапонит-нонтронитовой с сидеритом второй разновидности (δ^{13} C от -28 до -12‰ и δ^{18} O от -21.5 до -2‰), дистальная – иллит-монтмориллонитовой (иллит-смектитовой) с редкими включениями сидерита второй разновидности (δ^{13} C от -18.5 до -13.5‰ и δ^{18} O от -28.5 до -17.5‰).



Рис. 13. Общая схема, показывающая пространственное распределение минеральных зон (Rudmin et al., 2022c, 2019c). В проксимальной зоне (индекс K/M = 1.1-8.0) формируется нонтронит-каолинит-хлоритовая ассоциация и первая разновидность сидерита (сидерит I), обогащенная более легким изотопом углерода. Промежуточная зона (индекс K/M = 0.6-1.4) представлена монтмориллонит-иллит-сапонит-нонтронитовой ассоциацией и второй разновидностью сидерита (сидерит II). В дистальной зоне (индекс K/M = 0.2-1.7) распространены иллит-смектиты (монтмориллонит) с редким сидеритом II.

Таким образом был выделен ряд признаков цемента осадочных пород, которые отражают активность рудопроизводных процессов для морских железняков Западной Сибири – морфология и состав сидерита, минеральная ассоциация цемента и матрикса, а также ассоциация филлосиликатов в глинистой фракции и их состав.

2.3. Второстепенные аутигенные минералы и последовательность минералообразования

Кроме распространенных (гётит, гидрогётит, сидерит, глауконит, лепидокрокит, бертьерин, шамозит), к аутигенным минералам Бакчарского месторождения Западной Сибири относятся пирит, фосфат легких редкоземельных элементов (аутигенный монацит), пирротин, грейгит,

вюртцит, галенит, акантит, халькопирит, герфсдорфит, барит, баритоцелестин и целестин, вивианит, церианит, клаусталит, скутеррудит, золото, самородный цинк, цинкит, тонгсинит и пр.

2.3.1. Сульфиды в железняках

Вариации форм, размеров и состав пирита в осадочных породах, позволяют выявить дополнительную информацию об обстановках его формирования (Rickard, 2019; Sawlowicz, 1993; Wilkin et al., 1996). В пределах Бакчарского месторождения пирит встречается в виде нормальных фрамбоидов, макрофрамбоидов, фрамбоидов «подсолнухи», идиоморфных зёрен (рис. 14)¹². Нормальные фрамбоиды пирита малого диаметра спорадически встречаются в разрезе месторождения в нескольких интервалах, соответствующих среднему сантону, кампану и раннему маастрихту. Средний диаметр фрамбоидов и его отклонения в этих интервалах указывают на формирование пирита выше или на границе вода-осадок, что подтверждает интерпретируемую гипоксию морского дна (Rudmin et al., 2020а).



Рис. 14. СЭМ-снимки морфологических форм пирита в Бакчарском месторождении: (А) агрегат массивного пирита (mas-Py) с нормальными фрамбоидами (norm-fr-Py) и макрофрамбоидами (macro-fr-Py), (Б) кольцевые фрамбоиды или «подсолнухи» (sufl-Py), (В) полигональные фрамбоиды (polyg-fr-Py), (Г) идиоморфный пирит (euh-Py) (Rudmin et al., 2020a).

Пирротин и грейгит – достаточно редкие ферромагнитные сульфиды в осадочных отложениях, однако в Бакчарском месторождении (рис. 15) они встречаются в маломощных слоях верхнего мела (поздний сантон, кампан-маастрихт) и палеогена (палеоцен-эоцен). Ассоциация с позднедиагенетическим сидеритом на фоне изменения петрофизических и геохимических характеристик позволяет считать их признаками законсервированного слоя сульфат-метановой транзитной зоны (СМТЗ) как доказательство восходящий просачиваний, включающих

¹² **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Abdullayev, E., Ruban, A., Filimonenko, E., Lyapina, E., Kashapov, R., Mazurov, A., 2020. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. **Journal of Palaeogeography** 9, 1–21. https://doi.org/10.1186/s42501-019-0049-z (IF – 2.9, **Q1**)

метановые флюиды (Rudmin et al., 2018b; Рудмин et al., 2017)¹³. Вероятно, подобные сиповые процессы с метановыми растворами завершали акты основной гидротермальной разгрузки.



Рис. 15. Ферромагнитные сульфиды Бакчарского месторождения: (А) грейгит в сидеритовом цементе; (Б) пирротин в микротрещинах обломочного кварца с сидеритовым цементом; (В) Случайно ориентированные пластинчатые кристаллы пирротина среди сидеритового агрегата; (Г) Пирротиновые скопления в сидеритовом цементе. Снимки в обратно рассеянных (а–г) и вторичных (д) электронах. Grg – грейгит, Ilt – иллит, Руh – пирротин, Qz – кварц, Sd – сидерит.

На основе изучения пирротина и грейгита было выявлено, что раннепалеогеновые отложения Бакчарского месторождения сохранили наиболее контрастные следы изменения геохимических условий диагенеза (рис. 16). Отсутствие растворения гётитовых ооидов указывает на сульфидный диагенез, при котором ооиды либо были защищены карбонатным цементом, либо не подвергались долгому воздействию сульфидных поровых вод. Это предполагает относительно краткосрочный переход среды осадкообразования от кислородных к метановым условиям (СМТЗ), что возможно при интенсивной диффузии метановых флюидов в донных осадках и/или увеличении биопродуктивности моря. Пирротин формировался в результате реакции с ограниченным количеством сульфид-иона, образованного при анаэробном окислении метана, что привело к его отложению в сидеритовом цементе. Ферромагнитные сульфиды, обнаруженные среди железняков с сидеритовым цементом на палеоцен-эоценовой границе, сопровождаются отклонениями изотопного состава неорганического (Rudmin et al., 2018b) и редокс-чувствительных металлов (Mo, U, V). Это доказывает отпечаток палеоцен-эоценового термического максимума (ПЭТМ) в этом осадочном архиве как возможное объяснение аномальных изменений.

Эти процессы аналогичны современным условиям (Horng, 2018; Jørgensen et al., 2004; Roberts et al., 2010; Yu et al., 2024), наблюдаемым при метановых сипах, где пирротин и грейгит маркируют

¹³ **Rudmin, M.**, Roberts, A.P., Horng, C.-S., Mazurov, A., Savinova, O., Ruban, A., Kashapov, R., Veklich, M., 2018. Ferrimagnetic Iron Sulfide Formation and Methane Venting Across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in Shallow Marine Sediments, Ancient West Siberian Sea. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems** 19. doi:10.1002/2017GC007208 (IF – 3.5, **Q1**)

сульфат-метановую транзитную зону (СМТЗ). Наличие пирита и отсутствие ферромагнитных сульфидов в вышележащих алевролитах и глинах, а также в подстилающих отложениях объясняется завершением реакций пиритизации в этих слоях. Наличие моноклинного пирротина и грейгита увеличивает магнитный сигнал пород (Рудмин и др., 2019), что можно использовать на практике для поиска СМТЗ с помощью геофизических методов, например каммаметрии.



Рис. 16. Схематическая модель условий осадкообразования в раннепалеогеновом интервале Бакчарского месторождения (Rudmin et al., 2018b). (А) Образование гетитовых ооидов в кислородных условиях на границе осадок-вода в палеоцене. (Б) Интенсивное и относительно краткосрочное просачивание метановых флюидов через поровые пространства отложений в период ПЭТМ. В результате анаэробного окисления метана образуется сидеритовый цемент с пирротином и грейгитом в СМТЗ. (В) Накопление перекрывающих глинисто-алевролитовых отложений – завершение основного рудообразования в ЗСЖБ.

Отдельное внимание заслуживает цинковая минерализация¹⁴, которая проявляется преимущественно среди хемогенных фаций железняков. Минералы Zn преобладают в цементе и матриксе железняков (рис. 17), реже встречаются среди кортекса ооидов. Цинковые минералы представлены преимущественно вюртцитом, самородным цинком, реже цинкитом и другими металлидами (тонгксинит) и сульфидами с примесью цинка.

¹⁴ **Rudmin, M.,** Matheson, E., Maximov, P., Kalinina, N., Ruban, A., Zinc minerals in marine ooidal ironstones of Western Siberia and Turgay depression: origin and palaeoenvironmental implication. Chemical Geology (**Under Review; IF** - **3.9**, **Q1**)



Рис. 17. СЭМ-изображения железняков, показывающие проявления цинковой минерализации в пространстве железняков. Микровкрапления вюртцита: (А) в смектитовом матриксе вблизи сидеритовых фрагментов, (Б) на границе сидерит-смектит, (В) в сидерите, который в виде микропрожилков пронизывает обломочный кварц. (Г) Фрамбоиды вюртцита в смектитовом матриксе железняка. Brh – бертьерин, Gth – гётит, Sd – сидерит, Sme – смектит, Wur – вюртцит, Qz – кварц.

Цинковая минерализация в толще Бакчарского месторождения имеет ряд особенностей: разнообразие минеральных форм, несколько разновидностей вюртцита как основного минерала, связь с аутигенной минеральной ассоциацией и т.д. Минеральная вкрапленности в смектитсидеритовом цементе свидетельствует о том, что вюртцит имел очень близкое время кристаллизации с сидеритом, что можно объяснить единством минерал-производного раствора. Вюртцит при функционировании подобного раствора кристаллизовался после сидерита. По такому механизму предлагается несколько сценариев (рис. 18), зависящих от скорости и интенсивности флюидного просачивания, а также пространства осадка, куда они поступают. В одном сценарии при относительно умеренном или слабом флюидном потоке, происходила более пролонгированная диффузия ионов в пространство осадка. В этом случае цинковые минералы железняков насыщают глинистый матрикс вблизи (рис. 17 А) или на границе с карбонатным веществом (рис. 17 Б). В другом сценарии при «агрессивном» и интенсивном флюидном просачивании цинковые минералы кристаллизуются среди сидерита, который в свою очередь может разрушать, проникая по трещинам, ранее образованные железистые сфероиды или обломки кварца (рис. 17 В). Железистые ооиды и пелоиды формировались раньше цинковых и карбонатных минералов, что предполагалось в недавних работах (Rudmin et. al., 2025a). При этих условиях наличие цинковой минерализации в карбонатном, особенно микропрожилковом цементе железняков, может указывать на близость к очагу флюидной разгрузки в древнем бассейне.



Рис. 18. Концептуальная модель формирования цинковых минералов в месторождении морских железняков. Сценарий I – прямое осаждение вюртцита из поступающих растворов. В зоне интенсивной флюидной циркуляции вюртцит и другие цинк-содержащие минералы кристаллизуются в карбонатном цементе, особенно в карбонатных микропрожилках (I a). Вюртцит отличается разнообразной морфологией и частой примесью железа в составе. При слабом флюидном потоке в промежуточной (или дистальной) зоне вюртцит кристаллизуется в глинистом матриксе вблизи карбонатного цемента за счёт флюидной диффузии (I b). В этих же условиях могут осаждаться самородные формы цинка и цинкит (I с). Сценарий II заключается в притяжении ионов цинка в пространство фрамбоидов со свободными сульфид-ионами, что способствует постепенному замещения пирита на вюртцитом (II b). Этот механизм может реализовываться в различных зонах флюидной циркуляции. Сценарий III –преимущественная сорбция ионов цинка на органическом материале с последующей кристаллизацией в вюртцит в поровом пространстве детрита. Источник цинка в этом сценарии спорный. При приближении к проксимальной вентиляции возрастает геохимический индекс Zn/Fe.

В предполагаемых условиях воздействие металлоносных флюидов на железистые ооидовые осадки отразилось в разнообразных механизмах кристаллизации форм цинковых минералов. Это может указывать, во-первых, на интенсивный в масштабе изучаемых осадков процесс образования сульфида цинка, во-вторых, на слои в осадочном разрезе, которые указывают на интервал активного поступления цинксодержащих растворов. Оба явления согласуются с предположением о связи цинк- и карбонат-содержащих флюидов как следствие гидротермальных процессов в древнем бассейне железняков.

2.3.2. Последовательность минералообразования

На основе полученных результатов (Rudmin et al., 2022с, 2019с, 2018b) выдвигается двухэтапная последовательность формирования морских железняков на примере Бакчарского месторождения (рис. 19). Первый этап – осаждение аллотигенных минералов таких как кварц, полевые шпаты, циркон, магнетит, ильменит, монацит и пр. Второй этап – минералообразование в бассейне седиментации, который подразделяется на три стадии. Первая стадия (раннее аутигенное осаждение) – формирование минералов в условиях поверхности морского дна на границе или чуть ниже вода осадок. В эту стадию образовывался гётит (гидрогётит) и бертьерин в виде ооидов и пелоидов, глауконит, «аутигенный» монацит, гидроксилапатит, некоторые фрамбоиды пирита (Rudmin et al., 2020a). В условиях раннего диагенеза (стадия 2, ранний диагенез) в верхнем слое осадка (система поровая вода-осадок) происходило образование шамозита (за счёт изменения глауконита), фрамбоидов пирита (второй разновидности – субоксический), кристаллизация микрокристаллов сидерита, и вероятно барита. В условиях прогрессивного диагенеза (стадия 3, прогрессивный диагенез) по мере погружения осадочного слоя и воздействии на него поступающих растворов создавались благоприятные условия для формирования сидерита, вюртцита, галенита, пирротина, грейгита и идиоморфного пирита. Сидерит этой стадии часто имеет прожилковую структуру среди нонтронитового матрикса (Rudmin et al., 2022с), пронизывающую форменные элементы первой стадии, включая ооиды, пелоиды, глауконит и апатит (рис. 10 А, рис. 17 В), а также обломки кварца. В эту же стадию в условия увеличенного литостатического давления и воздействия флюидного потока, происходила слабая перекристаллизация ооидов с формирование инъекционных структур (рис. 3 Г), подобно ооидам которые были описаны в раннемеловом альпийском Домаин бассейне (Barale et al., 2013) и среднезоценовом Трансильванском бассейне (Papazzoni et al., 2022). Растворение предполагается для ооидов, находящихся на заключительных стадиях роста, поэтому эти структурные особенности следует оценивать, как дополнительны следы ненарушенной, автохтонной эволюции осадка.

ЭТАПЫ	ОСАЖДЕНИЕ	МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ		
0	Седимента-	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
Стадии	ция	Аутигенез	Р. диагенез	П. диагенез
Кварц				
Полевые шпаты				
Циркон				
Магнетит				
Ильменит				
Монацит				
Гётит			_	
Бертьерин			_	
Глауконит				
Шамозит				
Сидерит				
Смектит				
Иллит				
Каолинит				
Гидроксилапатит				
Фосфат ЛРЗЭ				
Вивианит				
Барит				
Пирит		<u>фр</u> амбои	іды идиомо	рфный
Пирротин				
Грейгит				
Галенит				
Вюртцит				

Рис. 19. Последовательность минералообразования в железняках и вмещающих породах Бакчарского месторождения. Два этапа: осаждение и минералообразование. Этап минералообразования состоит из трёх стадий: стадия 1 – ранний аутигенез, стадия 2 – ранний диагенез, стадия 3 – прогрессивный или поздний диагенез.

Степень упорядоченности структуры детритовой органики из нижних слоёв месторождения (коньяк, подошва ипатовской свиты) указывает на её трансформацию на уровне раннего или среднего диагенеза, что подтверждает диагенетическую природу большей части сульфидных минералов и исключает влияние катагенеза на формирование сплошного кристаллического сидеритового цемента с пирротином, грейгитом или вюртцитом и галенитом (Rudmin et al., 2022с). Иерархический характер стадийности минералообразования подчёркивается возможностью выделений стадии аутигенеза как первоочередной и стадии раннего диагенеза – как обязательной последующей, ответственной за формирование первичного цемента и материкса. При этом локальное воздействие флюидного потока может объяснить наличие *in situ* минералов, характерных для повышенных термобарических условий относительно придонных.

2.4. Выводы: второе защищаемое положение

Механизмы формирования рудных компонентов морских железняков Западной Сибири контролируются преимущественно абиогенными процессами, зависящими от физикохимических условий среды минералообразования, при минимальном участии микробиальной активности. Железистые ооиды и пелоиды формируются посредством иммобилизации железа при варьирующих уровнях кислородной доступности: гётитовые ооиды характерны для кислородных условий, бертьериновые (хлоритовые) – для субоксических, а редкие сидеритовые продуцированием для аноксических, сопровождающихся углекислотных ионов. Пространственная зональность рудообразующих процессов проявляется в изменении минеральной ассоциации цемента и матрикса: от проксимальной зоны с нонтронит-каолинитхлоритовой ассоциацией и сидеритом, обогащённым лёгкими изотопами углерода, до дистальной зоны с иллит-монтмориллонитовой ассоциацией и сидеритом более тяжёлого изотопного состава углерода. Этап минералообразования включает несколько стадий: ранний аутигенез, ранний диагенез и диагенез под воздействием металлоносных флюидов. Постседиментационное воздействие на железняки проявляется в структурно-текстурных особенностях пород наряду с редкой сульфидной минерализацией.

3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

3.1. Геохимические особенности

3.1.1. Геохимические особенности морских железняков Западной Сибири

Макроэлементный состав осадочной толщи Бакчарского месторождения как эталонного и наиболее доступного объекта Западно-Сибирского бассейна характеризуется варьированием содержаний основных литогенных оксидов. Содержание общего оксида железа (Fe₂O_{3(общ)}) в железняках изменяется от 26 до 65%. Высокие содержания K₂O маркируют слои с повышенной долей глауконита, а P₂O₅ – редкие линзы фосфоритов.

Распределение микроэлементов в железняках имеет ряд важных особенностей¹⁵, что отличает их от вмещающих отложений. Железняки имеют повышенные концентрации V, Zn, Cr, Co, Mo, Pb, As, Sb, W, P3Э по сравнению со средними содержаниями в земной коре (рис. 20). В разрезе интервалов обогащения редокс-чувствительными месторождения выделено несколько элементами (рис. 21), где значения Мо ЕF и V EF выше медианных (10.9 и 18.2 соответственно) и достигают 30. В этих интервалах также повышены значения U EF. Они соответствуют определенным интервалам отложений сантонского, маастрихт-кампанского, позднемаастрихтского и палеоценового возрастов. Индексы палеопродуктивности имеют несколько пиков, с корреляцией между Р ЕF и Fe EF (r²=0.8), что особенно проявляется в кампанских интервалах. В восточной части месторождения также выделяются два пика терригенных индексов Ti EF и Al EF в интервалах сантон-кампанского перехода и позднего кампана. Осадочный разрез Бакчарского месторождения, охватывающий период от коньяка до эоцена, включает интервалы со-возрастные глобальным геологическим событиям. К ним относятся океаническая аноксия (ОАЕ-3), граница мел-палеогена и палеоцен-эоценовый термический максимум, которые отражаются в литологических, геохимических и отчасти минеральных особенностях железняков и вмещающих пород (Rudmin et al., 2020a).

¹⁵ Rudmin, M., Mazurov, A., Banerjee, S., 2018. Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, south-east Western Siberia. Marine and Petroleum Geology 100, 309–325. doi:10.1016/J.MARPETGEO.2018.11.023 (IF – 4.2, Q1)



Рис. 20. Репрезентативные спайдер-диаграммы микроэлементов в различных железняках Бакчарского месторождения, нормированные на средние содержания в земной коре (Rudnick and Gao, 2014). Оранжевое поле показывает минимальные и максимальные нормированные уровни металлов в железовмещающей толще.



Рис. 21. Детальная литологическая колонка скважины 570, охватывающая интервал глубин от 190 до 250 м с профилями геохимических индексов и метками интервалов с преобладанием автохтонных компонентов в ооидовых железняках. Условные обозначения к литологической колонке представлены на рис. 1 и рис. 4.

Одной из геохимических особенностей железняков является взаимоотношение между микроэлементами. На дискриминантных диаграммах Ni+Co к As+Cu+Mo+Pb+V+Zn (Nicholson, 1992) и Co/Zn к Co+Ni+Cu (Choi and Hariya, 1992; Toth, 1980), разработанных для современных железо-марганцевых морских и океанических корок (по соотношениям), пробы железняков

Бакчарского месторождения находятся в области гидротермального поля (рис. 22), куда также попадают пробы ооидовых железняков из гидротермального месторождения Mn Baни (о. Милос, Греция) (Калинина и Рудмин, 2023). С другой стороны, железняки Лабино-Малкинской зоны (N. Kalinina et al., 2024) и Аятского бассейна (Maximov and Rudmin, 2023) тяготеют к гидрогенному полю, что отличает Западно-Сибирский бассейн от похожих объектов.



Рис. 22. Дискриминантные генетические диаграммы (Ni+Co) к (As+Cu+Mo+Pb+V+Zn) (Nicholson, 1992) (a) и Co/Zn к (Co+Ni+Cu) (Choi and Hariya, 1992; Toth, 1980) с железняками Бакчарского месторождения, Аятского бассейна (Maximov and Rudmin, 2023), месторождения Вани (Калинина и Рудмин, 2023), Лабино-Малкинской зоны (N. Kalinina et al., 2024).

На используемых генетических диаграммах высокая роль отводится Zn. Содержание цинка в валовом составе железняков Бакчарского месторождения изменяется в пределах 60-550 г/т. При этом, например, в железняках аятской свиты оно варьирует в пределах 30-170 г/т¹⁶, в месторождения Вани – 270-1790 г/т (Калинина и Рудмин, 2023), в юрских железняках Лабино-Малкинской зоны – 70-150 г/т (N. Kalinina et al., 2024; N. A. Kalinina et al., 2024)¹⁷. Цинк всех изучаемых месторождений из морских обстановок имеет положительную корреляцию с Со (рис. 23). Однако, между различными месторождениями имеются отличия в распределении цинка относительно ряда элементов.

Цинк в породах Бакчарского месторождения демонстрирует (рис. 23) положительную корреляцию с Со, V, Mo, Pb, P3Э и Y, U, Sb, As, Th, Fe, Ni. Отрицательная связь характерна для K, Si, Ba, Ge, Al. Также корреляция между Zn и TOC не прослеживается. Судя по набору связанных элементов, в бюджете цинка преобладает гидротермальный металл. В тоже время

¹⁶ Maximov, P., Rudmin, M., 2023. Origin of Upper Cretaceous marine ironstones of Ayat Formation (Turgay depression, Northern Kazakhstan). Solid Earth Sciences. https://doi.org/10.1016/j.sesci.2023.02.002 (IF – 2.0, Q2)

¹⁷ Kalinina, N., Maximov, P., Molukpayeva, D., Sherstyukov, M., Kerimov, A.-G., **Rudmin, M.**, 2024. Depositional palaeoenvironment of the Middle Jurassic (Aalenian) ooidal ironstones in Labino-Malkin zone (north-western Caucasus). **Marine and Petroleum Geology** 106744. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.106744 (IF - 4.2, **Q1**)

железняки месторождения Вани отличаются положительной связью Zn с элементами вулканогенно-гидротермальной природы (Ni, Cu, Ca, Mn, Pb, As, Bi, U, Se, Co), из которых схожие поведения с бакчарскими породами характерны для Pb, U, As, Co, Sb, а также для Si и K с отрицательной корреляцией.



Рис. 23. Лепестковая диаграмма, отражающая коэффициенты корреляции между Zn и различными элементами (радиус = корреляция) в железняках различных объектов. Аят – Аятский бассейн (Казахстан), Бакчар – Бакчарское месторождение (Западная Сибирь), ЛМЗ – железняки Лабино-Малкинской зоны (Кавказ), Вани – Мп месторождение Вани (Греция), Лисаковка – Лисаковское месторождение (Казахстан), ЧЕБ – Чулымо-Енисейская котловина (Западная Сибирь).

В попытках поиска закономерностей изменения содержания Zn и Fe на примере Бакчарского месторождения была сделана оценка отношения геохимического индекса Zn/Fe в плоскости залежей железняков, включая поверхности (середина и подошва) железорудных горизонтов. Индекс Zn/Fe на порядок увеличивается в одних плоскостях горизонтов железняков в направлении к зоне потенциального тектонического поднятия (рис. 1). Отсутствие явной корреляции Zn и TOC в валовом составе морских железняков Западной Сибири позволяет исключить значительный вклад органического материала в общий бюджет цинка. Это фокусирует внимание на его гидротермальный источник в пределах бассейна железняков, что подтверждается минеральными ассоциациями, типичными для флюидной активности.

Свидетельство влияния низкотемпературных металлоносных флюидов на морские осадки может служить основой для поиска полиметаллических залежей в верхнемеловых и палеогеновых отложениях Западно-Сибирского железорудного бассейна.

В частности, изменение концентраций Zn-Pb-As вдоль северо-восточного направления горизонтов железняков Бакчарского месторождения указывает на градиент содержания этих элементов от запада к востоку, что может соответствовать направлению к центральной части предполагаемой флюидопроводящей структуры. Эта тенденция наблюдается как в верхних, так и в нижних горизонтах месторождения, с заметным увеличением концентраций Zn, As, Pb и особенно выраженной минерализацией в виде вюртцита. Предполагается, что геохимический индекс Zn/Fe также отражает приближение к источникам флюидной активности, обозначенной в случае с Бакчарским месторождением положительным рельефом между реками Бакчар и Галка. В качестве дополнительного критерия следует рекомендовать изучение формы цинковой минерализации, поскольку вкрапления вюртцита в карбонатном цементе (рис. 18, см. раздел 2.3.1) свидетельствуют о проксимальной зоне флюидного просачивания.

Другая важная особенность – распределение редкоземельных элементов (рис. 24). В Бакчарском месторождении общее содержание РЗЭ (*P*ЗЭ) изменяется от 300 до 880 г/т и характеризуется максимальными концентрациями в железняках с сидеритовым цементом (Rudmin et al., 2020a, 2019d, 2019c). Отличие от характерных значений $\Sigma P33$ в типичных морских карбонатах (Morse and Mackenzie, 1990) можно объяснить альтернативным источником CO₂ для карбонатов. Среднее соотношение лёгких к тяжёлым РЗЭ (ЛРЗЭ/ТРЗЭ) составляет 14 и оно изменяется от 5 до 31, что независимо от литотипа или фации. Цериевая аномалия (Се/Се*) варьирует в средних пределах 1.1-1.2 (второй и третий квартили), что объясняется первоочередным осаждением гётит-бертьериновых ооидов, сорбирующих в кислородных или субоксических условиях большую часть окисляемого церия. Далее в последующие стадии эти ооиды оставались устойчивым к изменения физико-химических условий, что в итоге отразилось в характере распределения РЗЭ максимально приближенному к раннему аутигенезу. Преобладая в составе осадочных отложений, железистые ооиды обеспечивают сигнал РЗЭ, соответствующий условиям их формирования (ранний аутигенез), а не последующей эволюции осадка. Характерные отрицательные аномалии европия и иттрия аналогичны составу низкотемпературных гидротермальных флюидов, что указывает на связь просачиваний с периодами гипоксии на морском дне при формировании Бакчарского месторождения.

Дополнительно, повышенные концентрации ртути (до 145 мг/т) зафиксированы в интервалах, соответствующих автохтонным максимумам. Эти аномалии ртути стратиграфически коррелируют между западной и восточной частью месторождения (Rudmin et al., 2020a).

55



Рис. 24. Распределения РЗЭ и Y в различных железняках Бакчарского месторождения, нормированные на PAAS (Taylor and McLennan, 1985). Оранжевое поле показывает минимальные и максимальные нормированные уровни РЗЭ и Y в железовмещающей толще.

3.1.2. Геохимические особенности континентальных железняков Западной Сибири и Тургайского прогиба

Железосодержащие отложения в изученных разрезах Чулымо-Енисейской впадины, включая континентальные железняки илекской и кийской свит мелового возраста, отличаются суммарным содержанием $Fe_2O_{3(общ)}$ от 8 до 19%. Повышенные содержания микроэлементов в этих породах характерны для Ba, As, Zn, Co, Ag, Sb, Cd (Rudmin et al., 2021a). Концентрации Cr, Ni, Cu, Ga, Ge, Sr, Zr, Nb, Sn, Cs, Hf, Ta, W, Pb, Bi, Th и U находятся на уровне ниже средних содержаний в земной коре.

Лисаковские железняки (Тургайский прогиб, Казахстан) характеризуются повышенными концентрациями Co, Cr, As, Mo, Ni, Cu, Zn, Pb, Bi¹⁸. Концентрация Co в железняках изменяется в пределах 460-3890 г/т, что на порядок выше, чем в подстилающих породах. Содержания Zr, Hf, Sr, W, Bi, Th, U имеют пониженные значения в железняках Лисаковского месторождений относительно вмещающих пород (Rudmin et al., 2021b). Содержание Zn в них выше, чем в других континентальных залежах и в среднем составляет 160 г/т при вариации 110-210 г/т, в то время как в железняках Чулымо-Енисейской котловины его средняя концентрация 60 г/т (20-120 г/т) что схоже с железняками Киреевского проявления, имеющего классический озерно-болотный генезис (Даулетова и Рудмин, 2022).

В Лисаковском месторождении источниками металлов могли служить поверхностные и грунтовые воды, которые вымывали первичные морские железняки, содержащие сульфиды и сульфаты (Максимов и Рудмин, 2021). Растворение нестабильных сульфидных фаз и цемента приводило к вторичному перераспределению микроэлементов в русловых и пойменных осадках. Источниками редких металлов служили преимущественно цементные компоненты, поскольку

¹⁸ Rudmin, M., Kalinina, N., Banerjee, S., Reva, I., Kondrashova, E., Kanaki, A., Trubin, Y., Baldermann, A., Mazurov, A., 2021. Origin of Oligocene channel ironstones of Lisakovsk deposit (Turgay depression, northern Kazakhstan). Ore Geology Reviews 138, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104391 (IF – 3.3, Q1)

ооиды, как более устойчивые структуры, не подвергались значительным изменениям. Это подтверждается поведением РЗЭ. Распределение РЗЭ в аллювиальных железняках Лисаковского месторождения имеет свои особенности (рис. 25) по сравнению с верхнемеловыми морскими железняками Тургайского прогиба и Западной Сибири. Железняки Аятского бассейна (Максимов и Рудмин, 2021) и Синаро-Теченского месторождения (Novoselov et al., 2018) расположены значительно ближе к Лисаковскому месторождению, чем Бакчарское месторождение. В лисаковских железняках наблюдается более выраженная положительная европиевая аномалия (Eu/Eu*), в то время как цериевая аномалия (Ce/Ce*) немного ниже по сравнению с Бакчарским месторождением. В то же время железняки Синаро-Теченского месторождения характеризуются негативной Се аномалией. Общие тенденции для лисаковских железняков включают обеднение ЛРЗЭ и незначительное обогащение СРЗЭ и ТРЗЭ, что схоже с результатами для Синаро-Теченского месторождения.

Схожие тенденции в распределении РЗЭ в лисаковских и аятских железняках, включая Се- и Еuаномалии на фоне истощения ЛРЗЭ, указывают на общие источники этих элементов. Дополнительным подтверждением служит повышенное содержание марганца. В гётитах Лисаковского месторождения содержание марганца варьирует от 0.1 до 1.5%, при этом марганец фиксируется в цементе и прото-ооидах. В морских железняках Аятского бассейна содержание Mn составляет 1.2-3.3% (Kholodov et al., 2013; Максимов и Рудмин, 2021), тогда как в Бакчарском месторождении Западной Сибири оно колеблется на уровнях 0.1-0.4% (Rudmin et al., 2019с). Эти данные подтверждают, что основными источниками вещества для наземных аллювиальных залежей железных руд Тургайского прогиба были эродированные морские железняки.



Рис. 25. Спайдер-диаграмма РЗЭ, нормированных на PAAS, для речных железняков Лисаковского месторождения, озерно-болотных железняков Чулымо-Енисейского бассейна и Киреевского проявления в сравнении с морскими железняками Аятского бассейна, Синаро-Теченского месторождения (Novoselov et al., 2018) и Бакчарского месторождения.

3.2. Рудоконтролирующие факторы

Чередование фации и, связанных с ними, периодов минералообразования разных стадий (от аутигенных до позднедиагенетических) доказывает неоднократное поступление новых порций металлоносных растворов в районе накопления месторождений морских ооидовых железняков. Фациальные условия и интенсивность поступающих растворов во многом определяли результирующий петрографический, минеральный и химический облик пород.

Первые пики гидротермальной разгрузки в Западно-Сибирском бассейне приходятся на сантонское время. Это отражается в преобладании автохтонных железистых ооидов и слабом максимуме геохимических индексов биопродуктивности, сопровождаемом гипоксией морского дна в подстилающих и нижних слоях железняков (рис. 4).

Следующий период характеризовался относительно слабой флюидной активностью на фоне трансгрессивного режима и завершился на границе с маастрихтом массовой флюидной мобилизацией. Это привело к формированию мощного колпашевского горизонта с подстилающей толщей глауконитовых отложений. Этот процесс также связан с краткосрочным повышением биопродуктивности и гипоксией придонного слоя, что способствовало массовому накоплению «затравочного» материала (фекалии и раковины фораминифер) для формирования глауконита в преимущественно субоксических условиях.

Рудообразование «львиной» доли морских железняков Западно-Сибирского бассейна протекало практически в течение всего маастрихтского отрезка с основными максимумами накопления автохтонных компонентов: поздний кампан, средний маастрихт, поздний маастрихт. Практически каждый слой с автохтонным максимум сопровождается редкой минерализацией в виде вюртцита и галенита, барита или пирротина среди сидеритового, сидерит-нонтронитового цемента. Наличие разрушенных глауконитовых пеллет и апатитовых зёрен, пронизанных прожилками сидерита, указывает на скрытую поверхность размыва в среднем маастрихте, вероятно после интенсивной флюидной разгрузки и слабого поднятия территории, а также на быструю смену условий осадкообразования.

На следующем этапе произошла последовательная регрессия с многократными флуктуациями уровня моря и изменениями береговой линии, что отразилось в изменении терригенной фракции железняков. После перерыва в осадконакоплении происходило осаждение крупнообломочных пород вместе с ооидами и их интракластами, что фиксируется в базальной части палеоценовой толщи Западно-Сибирского бассейна. В позднем палеоцене зафиксировалась интенсивная флюидная эксгаляция, которая послужила формированию железняков бакчарского горизонта с двумя или тремя автохтонными максимумами. Хорошо сохранившаяся часть позднепалеоценовых железняков маркирует начало перехода к эоцену на фоне отклонения стабильных изотопов углерода в карбонатах и органическом веществе (Rudmin et al., 2022с,

58

2018b). Этот интервал маркирует период климатического коллапса на территории Западной Сибири – так называемый палеоцен-эоценовый термический максимум (Frieling et al., 2014; Iakovleva et al., 2001; Kaya et al., 2022; Rudmin et al., 2018b), который мог быть спровоцирован выбросами метановых и/или углекислых газов в завершающие фазы гидротермальной активности. Прямыми следами этого процесса выступает метан в газовожидких включениях сидерита позднепалеоценовых железняков (Rudmin et al., 2022с). Массовая мобилизация гидротермальных растворов в юго-восточной части Западной Сибири могла быть вызвана новым и, возможно, последним актом пост-рифтовой активности на фоне общего подъёма территории. Мульти-факторная модель формирования морских железняков Западной Сибири как часть гидротермально-осадочной системы складывается из следующих основ:

(i) син- или пост-рифтовая активность как источник гидротермальной циркуляции,

(ii) прибрежно-мелководная фациальная зона, способствующая иммобилизации Fe в обстановке морского дна за счёт давления водной толщи и барьерных физико-химических обстановок,

(iii) (благоприятная минералообразующая среда как следствие контрастной смены флуктуаций геохимических режимов силу локальных условий, включающих В биопродуктивность и диагенез.

3.3. Выводы: третье защищаемое положение

Геохимические особенности морских железняков Западной Сибири характеризуются повышенными уровнями Zn, Mo, Pb, As, Co, V, Cr и P3Э, которые варьируют в пределах рудовмещающих слоев в зависимости от физико-химических условий осадкообразования. Слои с повышенными концентрациями Mo, V, As и Zn ассоциированы с морфоструктурными особенностями пород, специфическим набором аутигенных минералов и отклонениями в изотопном составе карбонатного углерода. Эти факторы свидетельствуют о гипоксических условиях осадочной среды. Смена геохимических режимов формирования железняков объясняется флюидно-литогенной моделью их генезиса, где ключевым процессом поступления железа и попутных металлов выступает гидротермальная циркуляция в пределах осадочного бассейна.

4. ПЕРСПЕКТИВЫ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МОРСКИХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ: ОТ ПОПУТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДО НАНОМАТЕРИАЛОВ

На примере Западной Сибири бассейны морских железняков обладают уникальными ресурсами железа (Белоус и др., 1964; Мазуров и др., 2005). Дополнительно, авторские исследования показывают перспективность в попутном освоении глауконита, редкоземельных металлов, а также ильменит-магнетитовых песков.

4.1. Глауконит

Глауконит часто встречается в виде пластов и линз среди морских железняков Западно-Сибирского бассейна, а также в бассейнах Тургайского прогиба (Казахстан) и Асуан (Египет) (Белоусов и др., 2022). Формирование глауконита тесно определяется доступностью ионов железа в морской среде с повышенной биопродуктивностью, что близко с условиями осаждения ооидовых железняков (Choudhury et al., 2021; Rudmin et al., 2017а). Глауконит также тесно связан с осадочными фосфоритами, что делает его привлекательным сырьем для агросектора¹⁹ (Kalinina et al., 2023). В Западно-Сибирском бассейне глауконит встречается среди разрезов Бакчарского, Колпашевского, Парабельского, Каргасокского, Ласкинского, Елогуйского и Кулундинского проявлений (Белоус и др., 1964; Николаева, 1967; Рудмин и др., 2016). Детально глауконит был изучен в Бакчарском месторождении, где его ресурсы на западном участке оцениваются в 800 тонн при среднем содержании 24% (Rudmin et al., 2017b; Рудмин и др., 2018, 2016).

Формирование глауконит-содержащих песчаников, алевролитов и железняков происходило преимущественно в прибрежно-морских условиях субоксической или аноксической среды²⁰. Это выражается в тесной связи глауконита с фрамбоидами пирита, гидроксилапатитом, иллитом и реже сидеритом. Глауконит также формируется по пирокластическому материалу, что было изучено автором в вулканитах быскарской серии Минусинского прогиба, где обнаружены глауконитовые и иллитовые проявления²¹.

Глауконит глауконита из морских железняков Западной Сибири относится к зрелой и высоко зрелой разновидности по классификации Г.Одина (Odin and Matter, 1981), что свидетельствует о

¹⁹ Kalinina, N., Maximov, P., Makarov, B., Dasi, E., **Rudmin, M.**, 2023. Characterisation and Environmental Significance of Glauconite from Mining Waste of the Egorievsk Phosphorite Deposit. **Minerals**. https://doi.org/10.3390/min13091228 (IF – 2.5, Q2)

²⁰ Ma, J., Shi, X., Lechte, M., Zhou, X., Wang, Z., Huang, K., **Rudmin, M.**, Tang, D., 2022. Mesoproterozoic seafloor authigenic glauconite-berthierine: Indicator of enhanced reverse weathering on early Earth. **American Mineralogist** 107, 116–130. https://doi.org/10.2138/AM-2021-7904 (IF – 3.1, **Q1**)

²¹ Rudmin, M., López-Quirós, A., Banerjee, S., Ruban, A., Shaldybin, M., Bernatonis, P., Singh, P., Dauletova, A., Maximov, P., 2023. Origin of Fe-rich clay minerals in Early Devonian volcanic rocks of the Northern Minusa basin, Eastern Siberia. Applied Clay Science 241, 107014. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107014 (IF – 5.9, Q1)

его медленном росте в течении 100-1000 тыс. лет. Усредненная кристаллохимическая формула этого глауконита следующий вид: $K_{0.65-0.69}Ca_{0-0.05}(Fe_{1.46-1.59}Mg_{0.26-0.30}Al_{0.11-0.31})_{1.96-2.06}(Si_{3.48-3.66}Al_{0.34-0.52})_4O_{10}(OH)_2$ (Rudmin et al., 2019b). Большая часть минерала имеет аутигенную и автохтонную природу, что подтверждается его хорошей сохранностью, зрелостью и отсутствием следов субаквального выветривания. Предполагается, что формирование глауконита (Rudmin et al., 2017а) протекало по органическому субстрату (фекальным частицам и остаткам планктона) согласно модели химической диффузии и преобразования железистого смектита («verdissement»; Amorosi, 1997, 1995; Banerjee et al., 2016).

Структурно-химическая характеристика изученного глауконита свидетельствует о возможности его разнопланового использования в качестве полифункционального сырья для сельского хозяйства²² или водоочистных сорбционных материалов^{23,24,25}. В авторские исследования по применению глауконита также были включены схожие слоистые минералы, которые показали высокую эффективность как минеральные продукты²⁶.

4.1.1. Глауконит как самостоятельное минеральное удобрение

Первым шагом в изучении освоения глауконитового сырья из месторождений морских железняков Западной Сибири можно рассматривать его прямое использование в сельском хозяйстве, как в исходном виде после добычи, так и в виде концентратов обогащения²⁷. Следует отметить, что слабосцементированное состояние глауконитовых пород в пределах Бакчарского месторождения делает их подходящими залежами для потенциальной добычи методом скважинной гидродобычи (Рудмин и др., 2018).

Лабораторные и полевые испытания показали, что внесение глауконитовых удобрений в почву стимулирует рост и развитие растений, а также улучшает физико-химические характеристики

²² Dasi, E., Rudmin, M., Banerjee, S., 2024. Glauconite applications in agriculture: A review of recent advances. Applied Clay Science 253, 107368. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107368 (IF – 5.9, Q1)

²³ Martemianov, D., Plotnikov, E., **Rudmin, M.**, Tyabayev, A., Artamonov, A., Kundu, P., 2020. Studying glauconite of the Bakchar deposit (Western Siberia) as a prospective sorbent for heavy metals. Journal of Environmental Science and Health, Part A 1–7. https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1794686 (IF – 1.724, Q2)

²⁴ Martemyanov, D., Rudmin, M., Zhuravkov, S., Korotkova, E., Godymchuk, A., Haskelberg, M., Martemyanova, I., Chernova, A., Tyabaev, A., Artamonov, A., Plotnikov, E., 2021. Application of ural glauconite for groundwater deironing and demanganation. Journal of Environmental Science and Health, Part A 1–6. https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1932171 (IF – 1.724, Q2)

²⁵ Belousov, P. E., Gorbunova, E. M., Kim, K. B., Niftaliev, S. I., Krupskaya, V. V., **Rudmin, M. A.,** Koroleva, T. A., Rumyantseva, A. O., 2024. Magnetic and hydrophobic sorbent based on glauconite for the removal of oil slick from the water surface. International Journal of Environmental Science and Technology 2024, 1–12. https://doi.org/10.1007/S13762-024-05876-2 (IF - 3.0, **Q1**)

²⁶ Ma, Q., Zhao, N., Wang, S., Zhang, B., Li, M., Liu, D., Zhou, X., **Rudmin, M.**, Mulaba-Bafubiandi, A., Yuan, P., 2024. Comparative study on the adsorption of tetracycline on nano clay minerals with different nanostructures: allophane, halloysite, and montmorillonite. **Clays and Clay Minerals (Under Review;** IF -2.2, **Q2**)

²⁷ **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Mazurov, A., Makarov, B., Martemyanov, D., 2017. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer. **Applied Clay Science** 150, 225–233. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.035 (IF – 5.6, **Q1**)

почвы. При этом автором были предложены прогностические характеристики эффективности глауконита при его применении как минерального удобрения²⁸. В почвенных условиях в течение одного вегетационного периода пшеницы глауконит претерпевает структурно-химические изменения: увеличивается извилистость микрочастиц, изменяется содержание основных оксидов, снижается доля K₂O в среднем на 2% в результате ион-диффузионных процессов в системе почва-глауконит (рис. 26). «Выработка» K₂O глауконита за один полевой сезон составляет 25-30% (рассчитана из изначального уровня 6-7%) от его полного полезного действия (рис. 28), что свидетельствует о потенциальной эффективности в последующие вегетационные периоды растений без дополнительного внесения.

На основе этих наблюдений был проведен двухлетний полевой эксперимент по наблюдению за ростом растений. В результате было выявлено повышение урожайности овса на 18.5% в первый год и на 10.5% во второй²⁹. Положительный и долгосрочный эффект на урожайность растений и агрохимические показатели почвы подтверждают потенциал глауконита Бакчарского месторождения как экологически безопасного удобрения пролонгированного действия.



Рис. 26. Схема агрохимического эксперимента с добавлением в почву глауконитолита (содержание глауконита 60-65%, K₂O_(вал) 4.3%) Бакчарского месторождения. На СЭМ-снимках показано изменение морфологии и содержания калия глауконитовых микрочастиц после агрохимического эксперимента.

²⁸ Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Mazurov, A., Ruban, A., Oskina, Y., Tolkachev, O., Buyakov, A., Shaldybin, M., 2019. An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer. Applied Clay Science 180, 105178. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105178 (IF – 5.6, Q1)

²⁹ Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., 2020. Evaluation of the Effects of the Application of Glauconitic Fertilizer on Oat Development: A Two-Year Field-Based Investigation. Agronomy 10, 1–12. https://doi.org/10.3390/AGRONOMY10060872 (IF – 3.7, Q1)

4.1.2. Глауконит как источник калийных солей

В ходе разноплановых экспериментов были охарактеризованы изменения показателей выщелачивания калия из глауконита Бакчарского месторождения химическим путем с использованием различных кислот и предварительного обжига³⁰.

При химическом выщелачивании с использованием различных кислот (соляной, серной, ортофосфорной, азотной) из кристаллической матрицы глауконита в раствор, помимо калия, переходят также другие металлы, главным образом Fe. Соли Fe, Mg, Ca и Mn также могут быть полезны в качестве дополнительных удобрений, поскольку их аморфные и псевдоаморфные формы легко растворяются в почвах. Например, для отделения хлоридов железа и алюминия pH раствора повышали до 9-10, после чего соли осаждались в виде гидроокисей. Также было исследовано влияние щелочей на свойства конечного продукта. Использование NaOH обусловлено разницей в температурных коэффициентах растворимости хлоридов калия и натрия при их совместном присутствии. В растворах, насыщенных обеими солями, при повышении температуры с 20 °C до 100 °C содержание хлорида калия увеличивается примерно вдвое, в то время как содержание хлорида натрия несколько снижается. При охлаждении раствора он становится перенасыщенным хлоридом калия, который кристаллизуется, а хлорид натрия остается в растворе (Rudmin et al., 2018а).

Было доказано, что оптимальный выход калия, составляющий 62%, достигается при одностадийном выщелачивании 4M раствором HCl при 100 °C в течение 120 минут с предварительным обжигом при 900 °C. В результате этой схемы получается осадок хлористого калия – сильвинита (рис. 27).



Рис. 27. Схематическая иллюстрация исследования обжиг-выщелачиванию глауконита Бакчарского месторождения с получением калийной соли – сильвинита (Rudmin et al., 2018а).

³⁰ **Rudmin, M.**, Oskina, Y., Banerjee, S., Mazurov, A., Soktoev, B., Shaldybin, M. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential. **Applied Clay Science** 2018, 162, 121–128, https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.033. (IF – 5.6, **Q1**)

4.1.3. Глауконит как материал для создания нанокомпозитных удобрений

В последние годы было предложено и доказано, что глауконит может использоваться не только как самостоятельное удобрение или сырьё для производства калийных солей, но и как и экологически безопасный и эффективный материал для создания полифункциональных нанокомпозитов (Rudmin et al., 2023с, 2023b, 2022a, 2020b, 2019a)³¹. Основная идея этого направления заключается в использовании разноуровневого порового пространства глауконита – от микропор межслоевого пространства до макропор его глобулей. Главной задачей является обеспечение сорбции нутриентов в микропорах (межслой), поскольку именно они будут иметь наиболее продолжительное высвобождение. Следующей задачей выступает контроль за количеством нутриентов, «загружаемых» в микро-, мезо- и макропоры, что достигается за счёт понимания взаимодействий между различными поверхностями минерала (кристаллические, морфологические и межзерновые) и сорбируемыми веществами.

В процессе исследований в качестве добавляемых нутриентов были изучены карбамид (мочевина), нитратный аммоний, моноаммонийный фосфат и другие вещества³². Морфологические и структурно-химические характеристики созданных нанокомпозитов были определены с помощью комплексных методов исследования, таких как СЭМ-ЭДС, РДА, ПЭМ, ТГА-ДТА-МС, ИК-спектроскопия и БЭТ. Кинетические особенности удобрений были определены в лабораторных экспериментах, а их агрохимическая эффективность подтверждена в ходе лабораторных и полевых испытаний.

Эксперименты с карбамидом показали, что интеркаляция аммония начинается на ранних стадиях механохимической активации как в дисковых, так и в планетарных мельницах, благодаря активации смектитовых слоёв в глауконите^{33,34}. Однако механохимическая активация приводит к снижению объёма мезо- и макропор, что вызвано разрушением межзерновых и межчастичных структур природных глауконитовых пеллет и глобулей.

Химическая активация глауконитовой фракции, сохранившей глобулярную морфологию, позволила добиться наиболее полного заполнения микро-, мезо- и макропор минеральных частиц

³¹ **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Makarov, B., Belousov, P., Kurovsky, A., Ibraeva, K., Buyakov, A., 2022. Glauconite-Urea Nanocomposites As Polyfunctional Controlled-Release Fertilizers. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition** 1–12. https://doi.org/10.1007/s42729-022-01006-4 (IF – 3.9, **Q1**)

³² Khitrin, I., Maximov, P., Dasi, E., Ibraeva, K., Ponomarev, K., Maximova, N., Belousov, P., Ruban, A., **Rudmin, M.**, 2024. Glauconite-based Nanocomposites with Zn/Cu/B: Multifunctional Micronutrient Fertilizers. Minerals (**Under Review**; IF – 2.2, **Q2**)

³³ **Rudmin, M.**, Abdullayev, E., Ruban, A., Buyakov, A., Soktoev, B., 2019. Mechanochemical Preparation of Slow Release Fertilizer Based on Glauconite-Urea Complexes. **Minerals** 9, 1–10. https://doi.org/10.3390/MIN9090507 (IF – 2.5, **Q2**)

³⁴ **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Yakich, T., Tabakaev, R., Ibraeva, K., Buyakov, A., Soktoev, B., Ruban, A., 2020. Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glauconite and urea mixtures. **Applied Clay Science** 196, 105775. https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105775 (IF – 5.6, **Q1**)

как карбамидом (рис. 28)³⁵, так и моноаммонийным фосфатом³⁶. Этот подход был успешно апробирован в сельском хозяйстве и рекомендован для широкого внедрения.



Рис. 28. Схема, показывающая создание полифункциональных нанокомпозитов на основе глауконита и раствор-геля карбамида, с (А) репрезентативными фрагментами рентгеновских дифрактограмм, (Б) ПЭМ-снимками и (В) кумулятивными кривыми кинетики выщелачивания аммония и калия на основе лабораторных экспериментов (Rudmin et al., 2023с).

В активированных нанокомпозитах доля интеркалированных азотных веществ оценивается по наличию смещения первого базального РДА рефлекса до 17 Å (рис. 28 A), линейным размерам расширения межплоскостных расстояний отдельных микрочастиц (рис. 28 Б) и потерям веса в интервале температур около 325-590 °C с фиксацией высвобождения азотных соединений по данным ТГ-ДТА-МС (рис. 29). Максимальное количество интеркалированных нутриентов, сорбированных в межслоевом пространстве минерала, как правило, не превышает долю смектитовых слоёв в структуре глауконита. Это указывает на способность межплоскостных пространств смектитовых фаз сорбировать ионы в микропорах глауконита. Предполагается, что это обусловлено ионным обменом между аммонием и сольватирующей водой, а также натрием и кальцием, присутствующими в исходном минерале. В результате установлено, что «интеркаляционная» способность глауконита (сорбция в микропорах) во многом определяется количеством смектитовых слоёв в его составе, то есть степенью его дискретности (Drits et al., 2010; Ivanovskaya et al., 2017; Rieder et al., 1988) или зрелости (Odin and Matter, 1981). Дискретность или зрелость в свою очередь зависят от условий формирования минерала (Amorosi

³⁵ Rudmin, M., Maximov, P., Dasi, E., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ibraeva, K., Kutugin, V., Soktoev, B., Ponomarev, K., Tararushkin, E., Makarov, B., Ruban, A., 2023. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites. Applied Clay Science 243, 107075. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107075 (IF – 5.6, Q1)

³⁶ Rudmin, M., Makarov, B., López-Quirós, A., Maximov, P., Lokteva, V., Ibraeva, K., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ruban, A., 2023. Preparation, Features, and Efficiency of Nanocomposite Fertilisers Based on Glauconite and Ammonium Dihydrogen Phosphate. Materials 16, 6080. https://doi.org/10.3390/ma16186080 (IF – 3.4, Q2)

et al., 2007; Banerjee et al., 2012; López-Quirós et al., 2019). Адсорбированные азотные соединения в мезо- и макропорах идентифицируются по наличию следующих пиков на ИК-спектрах: 1155 (NH₂), 1680 (NH), 3342 (NH) и 3442 (NH₂) 1/см, а также потерям массы в интервалах 100-185 °C (макропоры) и 185-325 °C (мезопоры) с детектированием ионов NH₃, CO₂, HNCO, NH (рис. 29 Б). В глауконитовых нанокомпозитах заполнение мезо- и макропор подтверждается данными БЭТ, показывающими постепенное снижение общего объема и среднего диаметра пор при увеличении удельной поверхности.



Рис. 29. ТГ-ДТА-МС результаты глауконит-аммонийных нанокомпозитов. (А) ТГ- и ДТАкривые глауконит-аммонийных нанокомпозитов и исходного глауконита. (Б) Выборочные репрезентативные кривые, полученные в результате ионной масс-спектрометрии (МС).

Нанокомпозиты демонстрируют поэтапное высвобождение нутриентов, что указывает на различные формы сорбции ионов в макро-, мезо- и микропорах глауконита. Помимо азотных соединений, калий также поэтапно выщелачивается из глауконитовых нанокомпозитов.

Последовательные кинетики высвобождения аммония и нитрата в нанокомпозитах, полученных при взаимодействии глауконитового концентрата с аммонийным раствором, связаны с их взаимодействием с базальной поверхностью глауконита. Экспериментальные и расчётные результаты показывают, что нутриенты в почве задействуются иерархически благодаря структурным и транспортным особенностям адсорбируемых азотных веществ на базальной поверхности глауконита. Различные доли внутрисферной и внешнесферной координации аммония и нитратов, а также разнообразная сеть водородных связей определяют скорость диффузии аммония, нитратов и калия в минеральных нанокомпозитах³⁷. Например, концентрация аммония свыше 6% в растворе нитратного аммония увеличивает плотность

³⁷ Tararushkin, E., Hongling, B., Wei, Y., **Rudmin, M.**, Experimental and computational study of optimising nitrogen controlled-release from glauconite-based fertilisers. Applied Clay Science (**Under Review**; IF - 6.7, **Q1**)

водородных связей и способствует доминированию внутрисферной адсорбции ионов NH₄⁺. Это, в свою очередь, приводит к пролонгированной и замедленной кинетике его высвобождения.

В целом, направление по создания глауконитовых нанокомпозитных удобрений контролируемого действия позволило развить исследования других минералов – смектита³⁸ и галлуазита³⁹, что способствует повышения прикладной и инновационной привлекательности осадочных месторождений, включая железорудные бассейны.

4.2. Редкоземельные элементы

Редкоземельные элементы (РЗЭ) относятся к перспективным попутным компонентам морских ооидовых железняков⁴⁰. Железняки Бакчарского месторождения Западно-Сибирского бассейна характеризуются высокими концентрациями РЗЭ. Средние суммарные содержания РЗЭ в отдельных фракциях ооидов могут достигать 7500 г/т. РЗЭ представлены в виде включений фосфата металлов цериевой группы (Се, La, Nd) размером от долей до 3-5 мкм в кортексе ооидов (рис. 30). Это позволяет предположить, что извлечение фосфора из рудной фракции механохимическим или биохимическим способом может способствовать получению фосфатного концентрата с редкоземельными металлами. Ресурсы РЗЭ в железных рудах Бакчарского месторождения с содержанием валового железа выше 30% оцениваются более чем в 4.5 тонны (Rudmin et al., 2019d; Рудмин и др., 2018).

³⁸ **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Makarov, B., Ibraeva, K., Konstantinov, A., 2022. Mechanical Activation of Smectite-Based Nanocomposites for Creation of Smart Fertilizers. **Applied Sciences** 12, 1–11. https://doi.org/10.3390/APP12020809 (IF – 2.7, **Q2**)

³⁹ Maximov, P., Dasi, E., Kalinina, N., Ruban, A., Pokidko, B., **Rudmin, M.**, 2023. Zinc-Intercalated Halloysite Nanotubes as Potential Nanocomposite Fertilizers with Targeted Delivery of Micronutrients. **Materials** 16, 6729. https://doi.org/10.3390/ma16206729 (IF – 3.4, **Q2**)

⁴⁰ **Rudmin, M.**, Reva, I., Sokol, E., Abdullayev, E., Ruban, A., Kudryavtsev, A., Tolkachev, O., Mazurov, A., 2020. Minerals of Rare Earth Elements in High-Phosphorus Ooidal Ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression. **Minerals** 10, 1–16. https://doi.org/10.3390/min10010011 (IF – 2.5, **Q2**)



Рис. 30. СЭМ-снимки с ЭДС-спектрами фосфата лёгких редкоземельных элементов (LREE-ph) в железистом ооиде (A), микроонкоиде (Б) и пелоиде (В) Бакчарского месторождения. (Г) Фосфаты ЛРЗЭ, расположенные на внутренней поверхности концентрических слоев ооида.

4.3. Титан

Повышенные значения магнитной восприимчивости коньякских песчаников обусловлены высокой долей магнетита и ильменита (рис. 31) в терригенной фракции песчано-глинистых отложений (фация F2, см. раздел 1.2) Бакчарского месторождения (Рудмин и др., 2018). Мощность этих пластов составляет около 4-4.5 м. Песчанистые алевролиты ипатовской свиты обогащены магнетитом и ильменитом, при их среднем содержании в породе 15%. Наличие этих минералов обеспечивает повышенный магнитный сигнал пород, что способствует их оперативному выявлению геофизическими методами. Ресурсы магнетита и ильменита в пределах западного участка месторождения (площадь около 3 км²) составляют около 2.7 млн. т. Из них доля TiO₂ составляет около 815 тыс. т (среднее содержание TiO₂ – 30%), а доля Fe₂O_{3(общ)} – 935 тыс. т (среднее содержание Fe₂O_{3(общ)} – 34%). Эти ресурсы могут способствовать повышению окупаемости разработки месторождения на начальном этапе. Применение метода скважинной гидродобычи является целесообразным, так как структура пород слабосцементированная и сыпучая.



Рис. 31. Литологическая колонка по скважине Бакчарского месторождения с профилем магнитной восприимчивости (А) и микроскопические снимки, показывающие ферромагнитные минералы, обеспечивающие высокий магнитный сигнал (Рудмин et al., 2019). Glt – глауконит, Gth – гётит, Grt – грейгит, Ilm – ильменит, Ilt – иллит, Mag – магнетит, Ру – пирит, Руh – пирротин, Sd – сидерит, Sme – смектит, Qz – кварц.

4.4. Выводы: четвертое защищаемое положение

Перспективы месторождений морских осадочных железняков Западно-Сибирского бассейна связаны не только с крупнейшими ресурсами железа, но и с возможностью освоения попутных компонентов, таких как глауконит, редкоземельные металлы и ильменит-магнетитовые пески. Доказана эффективность использования глауконита в сельском хозяйстве в качестве калийного удобрения, сырья для производства калийных солей и сырья для создания нанокомпозитных удобрений с контролируемым высвобождением нутриентов. Слоистая структура глауконита и поровое пространство способствуют разнотипной сорбции веществ, обеспечивая их пролонгированное и контролируемое высвобождение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена комплексному исследованию месторождений осадочных железняков Западной Сибири. Изучены условия формирования, геохимические и минералогические особенности, а также перспективы освоения попутных компонентов железняков. Были получены важные результаты, которые расширили понимание происхождения и вещественного состава данных месторождений, а также дали возможность разработать апробированные предложения по их комплексному освоению. Ключевые результаты работ заключаются в обосновании флюиднолитогенной модели формирования месторождений морских железняков как части гидротермально-осадочной системы, и в создании новых принципов и подходов использования глауконита в индустрии.

Разработана фациальная модель для бассейнов морских железняков Западной Сибири. Латеральная смена отложений в дистальном направлении от береговой линии выражена в замещении хемогенной фации на терригенную, или терригенной фации средне- и мелкозернистых песчаников на фацию песчано-глинистых отложений. Хемогенные фации не характеризуются латеральным замещением в масштабах одновозрастных толщ. В разрезе Бакчарского месторождения акты мобилизации рудного вещества совпадают со слоями железняков с однородной ооидовой фракцией, что заверяется разработанными индексами автохтонности в следующих возрастных слоях: средний сантон, поздний сантон, средний кампан, граница кампан-маастрихт, средний маастрихт, поздний маастрихт и граница палеоцен-эоцена. Часто эти слои перекрываются отложениями со следами размыва, выраженными в повышении доли параавтохтонных компонентов пород.

Формирование основных рудных компонентов железняков контролируются физико-химической обстановкой среды минералообразования и частично микробиальными процессами. Железистые ооиды и пелоиды являются результатом абиогенной иммобилизации ионов железа в условиях, зависящих от доступности кислорода. Гетитовые ооиды концентрируются преимущественно в обстановке нормальной кислородной доступности, бертьериновые (или хлоритовые) – при ограниченной доступности кислорода, сидеритовые – в редких условиях дефицита кислорода, сопровождающихся продуцированием углекислотных ионов. Морфологические особенности (наличие филаментов) и химический состав (изоморфные примеси серы) микроонкоидов указывают на значительную роль микробиальной активности в процессе их минерализации.

Выделены ряд структурных и минералого-химических признаков цемента осадочных пород, которые отражают активность и пространственную зональность для морских ооидовых железняков Западно-Сибирского бассейна относительно рудообразующей гидротермальной циркуляции. Эти признаки включают морфологию и состав сидерита, минеральную ассоциацию цемента и матрикса, а также ассоциацию и состав глинистого матрикса.

70

Проксимальная зона этого процесса отличается нонтронит-каолинит-хлоритовой ассоциацией глинистого матрикса с сидеритом, состоящим из изотопно-лёгкого углерода (δ¹³C от -39.5 до - 30‰), промежуточная зона – монтмориллонит-иллит-сапонит-нонтронитовой с сидеритом, отличающимся изотопно-тяжелым углеродом (δ¹³C от -28 до -12 ‰), дистальная – иллит-монтмориллонитовой (иллит-смектитовой) с редкими включениями раннедиагенетического сидерита.

Аутигенные минеральные ассоциации цемента ооидовых железняков в маломощных интервалах маркируют смену геохимических зон: от метановой через сульфидную (сульфат-метановая транзитная зона) до железистой (зона редукции железа). Наличие слоёв с подобной вертикальной зональностью аутигенных минералов указывает на проксимальные зоны, которые отражают периоды и области флюидных просачиваний, венчающей фазой которых иногда выступала метановая эмиссия. Основными специфическими признаками глинистого матрикса в проксимальной зоне являются увеличение доли каолинита в валовом составе и увеличение содержания железа в октаэдрических позициях минералов группы смектита.

Разнообразие минералов морских железняков в Западно-Сибирском бассейне позволяет выделить последовательность их формирования, связанную с постепенной эволюцией осадочных отложений. Этот процесс включает следующие этапы: (1) осаждение терригенного материала, такого как кварц, полевые шпаты, реже циркон, ильменит, магнетит и монацит; (2) аутигенное формирование минералов, таких как гётит, гидрогётит, бертьерин, глауконит, фосфат лёгких РЗЭ, реже апатит, гидроксилапатит, вивианит и шамозит; (3) ранний диагенез, включающий образование сидерита-I, фрамбоидального пирита (пирит-I) и барита; и (4) прогрессивный диагенез, сопровождаемый формированием сидерита-II, идиоморфного пирита (пирит-II), пирротина, грейгита, вюртцита и галенита под воздействием металлоносных флюидов. Постседиментационное воздействие на железняки проявляется в структурнотекстурных особенностях, таких как наличие прожилкового или сплошного сидеритового цемента, ассоциации сидеритового цемента с пирротином или вюртцитом, а также в следах инъекции преимущественно сульфидов (реже сульфатов) в форменные элементы.

Микроэлементный облик морских железняков Западной Сибири отличается повышенными уровнями Zn, Mo, Pb, As, Co, V, Cr и P3Э, которые варьируют в рудовмещающих слоёв в зависимости от физико-химических условий осадкообразования. Слои месторождения с повышенными уровнями геохимических индексов Mo, V, As и Zn соотносятся с морфоструктурными особенностями пород, специфическим набором аутигенных минералов и отклонениями в изотопном составе карбонатного углерода. Эти факты указывают на гипоксию осадочной среды. Смена геохимических режимов и уровней формирования железняков объясняется предложенной флюидно-литогенной моделью их генезиса, где основным процессом

71

поступления железа и попутных металлов была многоактная низкотемпературная гидротермальная активность через морские осадки.

Комплексный потенциал месторождений морских железняков Западно-Сибирского бассейна определяется не только крайне высокими ресурсами железа, но и перспективами извлечения и использования ряда попутных компонентов. К числу последних относятся глауконит, редкоземельные металлы преимущественно лёгкой группы, а также ильменит-магнетитовые пески. Доказано, что глауконит может использоваться в сельскохозяйственной индустрии тремя способами: как самостоятельное калийное удобрение, как сырье для производства калийных солей и как материал для создания полифункциональных нанокомпозитных удобрений с контролируемым действием. Последний вариант обусловлен слоистой структурой минерала, которая обеспечивает сорбцию и последующую диффузию нутриентов в почвенных условиях. Различные поровые пространства глауконитовых зерен и механизмы взаимодействия веществ на минеральных поверхностях способствуют сорбции контактируемых веществ на разных уровнях, что приводит к их различным кинетическим характеристикам. Эти принципы служат фундаментальной основой для развития материалов с контролируемыми функциями на основе глауконита и схожих слоистых минералов.
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи уровня Q1-Q2 по Scopus/WoS (IF и квартиль по JCR (WoS)) за последние 10 лет

1. **Rudmin, M.**, Banerjee, S., Maximov, P., Novoselov, A., Trubin, Y., Smirnov, P., Abersteiner, A., Tang, D., Mazurov, A., 2022. Origin of ooids, peloids and micro-oncoids of marine ironstone deposits in Western Siberia (Russia). Journal of Asian Earth Sciences 105361. <u>https://doi.org/10.1016/J.JSEAES.2022.105361</u> (IF – 3.0, **Q1**)

2. **Rudmin, M.,** Banerjee, S., Sinkina, E., Ruban, A., Kalinina, N., Smirnov, P., 2022. A study of iron carbonates and clay minerals for understanding the origin of marine ooidal ironstone deposits. Marine and Petroleum Geology 142, 105777. https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2022.105777 (IF – 4.2, **Q1**)

3. **Rudmin**, M., Banerjee, S., Abdullayev, E., Ruban, A., Filimonenko, E., Lyapina, E., Kashapov, R., Mazurov, A., 2020. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. Journal of Palaeogeography 9, 1–21. https://doi.org/10.1186/s42501-019-0049-z (IF – 2.9, **Q1**)

4. **Rudmin**, M., Mazurov, A., Banerjee, S., 2018. Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, south-east Western Siberia. Marine and Petroleum Geology 100, 309–325. https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2018.11.023 (IF – 4.2, **Q1**)

Rudmin, M., Roberts, A.P., Horng, C.-S., Mazurov, A., Savinova, O., Ruban, A., Kashapov, R., Veklich, M.,
 2018. Ferrimagnetic Iron Sulfide Formation and Methane Venting Across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in Shallow Marine Sediments, Ancient West Siberian Sea. Geochemistry, Geophysics, Geosystems
 <u>https://doi.org/10.1002/2017GC007208</u> (IF – 3.5, Q1)

 Rudmin, M., Banerjee, S., Mazurov, A., 2017. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. Sedimentary Geology 355, 20–30. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.04.006 (IF – 2.8, Q1)

Rudmin, M., Reva, I., Sokol, E., Abdullayev, E., Ruban, A., Kudryavtsev, A., Tolkachev, O., Mazurov, A., 2020. Minerals of Rare Earth Elements in High-Phosphorus Ooidal Ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression. Minerals 10, 1–16. <u>https://doi.org/10.3390/min10010011</u> (IF – 2.5, Q2)

 Galili, N., Shemesh, A., Yam, R., Brailovsky, I., Sela-adler, M., Schuster, E.M., Collom, C., Bekker, A., Planavsky, N., Macdonald, F.A., Préat, A., **Rudmin**, M., Trela, W., Sturesson, U., Heikoop, J., Aurell, M., Ramajo, J., Halevy, I., 2019. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides. SCIENCE 365, 469–473. <u>https://doi.org/10.1126/science.aaw9247</u> (IF – 56.9, Q1)

 Rudmin, M., Banerjee, S., Dauletova, A., Ruban, A., 2021. Depositional Conditions of Cretaceous Ironstones Deposit in the Chulym-Yenisey Basin (Western Siberia). Minerals. <u>https://doi.org/10.3390/min11091008</u> (IF – 2.5, Q2)

 Rudmin, M., Kalinina, N., Banerjee, S., Reva, I., Kondrashova, E., Kanaki, A., Trubin, Y., Baldermann, A., Mazurov, A., 2021. Origin of Oligocene channel ironstones of Lisakovsk deposit (Turgay depression, northern Kazakhstan). Ore Geology Reviews 138, 1–16. <u>https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104391</u> (IF – 3.3, Q1)

11. **Rudmin, M.,** Banerjee, S., Mazurov, A., Makarov, B., Martemyanov, D., 2017. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer. Applied Clay Science 150, 225–233. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.035 (IF – 5.6, Q1)

12. **Rudmin, M.,** Banerjee, S., Makarov, B., Belousov, P., Kurovsky, A., Ibraeva, K., Buyakov, A., 2022. Glauconite-Urea Nanocomposites As Polyfunctional Controlled-Release Fertilizers. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 1–12. <u>https://doi.org/10.1007/s42729-022-01006-4</u> (IF – 3.9, **Q1**)

 Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., 2020. Evaluation of the Effects of the Application of Glauconitic Fertilizer on Oat Development: A Two-Year Field-Based Investigation. Agronomy 10, 1–12. https://doi.org/10.3390/AGRONOMY10060872 (IF – 3.7, Q1)

14. **Rudmin**, M.; Oskina, Y.; Banerjee, S.; Mazurov, A.; Soktoev, B.; Shaldybin, M. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential. Applied Clay Science 2018, 162, 121–128, <u>https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.033</u> (IF – 5.6, **Q1**)

15. **Rudmin, M.,** Maximov, P., Dasi, E., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ibraeva, K., Kutugin, V., Soktoev, B., Ponomarev, K., Tararushkin, E., Makarov, B., Ruban, A., 2023. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites. Applied Clay Science 243, 107075. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107075 (IF – 5.6, **Q1**)

16. Rudmin, M., Makarov, B., López-Quirós, A., Maximov, P., Lokteva, V., Ibraeva, K., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ruban, A., 2023. Preparation, Features, and Efficiency of Nanocomposite Fertilisers Based on Glauconite and Ammonium Dihydrogen Phosphate. Materials 16, 6080. <u>https://doi.org/10.3390/ma16186080</u> (IF – 3.4, Q2)

17. **Rudmin**, M., Banerjee, S., Makarov, B., Mazurov, A., Ruban, A., Oskina, Y., Tolkachev, O., Buyakov, A., Shaldybin, M., 2019. An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer. Applied Clay Science 180, 105178. <u>https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105178</u> (IF – 5.6, **Q1**)

Rudmin, M., Banerjee, S., Yakich, T., Tabakaev, R., Ibraeva, K., Buyakov, A., Soktoev, B., Ruban, A., 2020.
 Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glauconite and urea mixtures.
 Applied Clay Science 196, 105775. <u>https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105775</u> (IF – 5.6, Q1)

19. **Rudmin, M.,** Banerjee, S., Makarov, B., Ibraeva, K., Konstantinov, A., 2022. Mechanical Activation of Smectite-Based Nanocomposites for Creation of Smart Fertilizers. Applied Sciences 12, 1–11. https://doi.org/10.3390/APP12020809 (IF – 2.7, Q2)

20. **Rudmin**, M., Abdullayev, E., Ruban, A., Buyakov, A., Soktoev, B., 2019. Mechanochemical Preparation of Slow Release Fertilizer Based on Glauconite–Urea Complexes. Minerals 9, 1–10. https://doi.org/10.3390/MIN9090507 (IF – 2.5, Q2)

 Rudmin, M., Wilson, M.J., Wilson, L., Savichev, O., Yakich, T., Shaldybin, M., Ruban, A., Tabakaev, R., Ibraeva, K., Mazurov, A., 2020. Geochemical and mineralogical features of the substrates of the Vasyugan Mire, Western Siberia, Russia. CATENA 194, 104781. <u>https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104781</u> (IF – 6.2, Q1)

22. **Rudmin**, M., Ruban, A., Savichev, O., Mazurov, A., Dauletova, A., Savinova, O., 2018. Authigenic and Detrital Minerals in Peat Environment of Vasyugan Swamp, Western Siberia. Minerals 8, 1–13. https://doi.org/10.3390/MIN8110500 (IF – 2.5, Q2)

23. **Rudmin, M.**, López-Quirós, A., Banerjee, S., Ruban, A., Shaldybin, M., Bernatonis, P., Singh, P., Dauletova, A., Maximov, P., 2023. Origin of Fe-rich clay minerals in Early Devonian volcanic rocks of the Northern Minusa

basin, Eastern Siberia. Applied Clay Science 241, 107014. <u>https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107014</u> (IF – 5.9, **Q1**)

24. Kalinina, N.A., **Rudmin, M.A.**, Sherstyukov, M., Maximov, P., Kerimov, A.-G., 2024. Origin of iron-rich minerals, ooids and pisoids in the Jurassic ooidal ironstones of the Labino-Malkin region (Caucasus). Journal of Palaeogeography. <u>https://doi.org/10.1016/j.jop.2024.04.003</u> (IF – 2.9, **Q1**)

25. Kalinina, N., Maximov, P., Molukpayeva, D., Sherstyukov, M., Kerimov, A.-G., **Rudmin, M.**, 2024. Depositional palaeoenvironment of the Middle Jurassic (Aalenian) ooidal ironstones in Labino-Malkin zone (north-western Caucasus). Marine and Petroleum Geology 106744. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.106744 (IF – 4.2, Q1)

26. Maximov, P., **Rudmin, M.**, 2023. Origin of Upper Cretaceous marine ironstones of Ayat Formation (Turgay depression, Northern Kazakhstan). Solid Earth Sciences. <u>https://doi.org/10.1016/j.sesci.2023.02.002</u> (IF – 2.0, **Q2**)

27. Dasi, E., **Rudmin, M.,** Banerjee, S., 2024. Glauconite applications in agriculture: A review of recent advances. Applied Clay Science 253, 107368. <u>https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107368</u> (IF – 5.9, **Q1**)

28. Kalinina, N., Maximov, P., Makarov, B., Dasi, E., **Rudmin, M.**, 2023. Characterisation and Environmental Significance of Glauconite from Mining Waste of the Egorievsk Phosphorite Deposit. Minerals. https://doi.org/10.3390/min13091228 (IF – 2.5, **Q2**)

29. Martemianov, D., Plotnikov, E., **Rudmin, M.,** Tyabayev, A., Artamonov, A., Kundu, P., 2020. Studying glauconite of the Bakchar deposit (Western Siberia) as a prospective sorbent for heavy metals. Journal of Environmental Science and Health, Part A 1–7. <u>https://doi.org/10.1080/10934529.2020.1794686</u> (IF – 1.724, Q2) 30. Ma, J., Shi, X., Lechte, M., Zhou, X., Wang, Z., Huang, K., **Rudmin, M.,** Tang, D., 2022. Mesoproterozoic seafloor authigenic glauconite-berthierine: Indicator of enhanced reverse weathering on early Earth. American Mineralogist 107, 116–130. <u>https://doi.org/10.2138/AM-2021-7904</u> (IF – 3.1, **Q1 SJR**)

31. Martemyanov, D., **Rudmin, M.,** Zhuravkov, S., Korotkova, E., Godymchuk, A., Haskelberg, M., Martemyanova, I., Chernova, A., Tyabaev, A., Artamonov, A., Plotnikov, E., 2021. Application of ural glauconite for groundwater deironing and demanganation. Journal of Environmental Science and Health, Part A 1–6. https://doi.org/10.1080/10934529.2021.1932171 (IF – 1.724, Q2)

32. Maximov, P., Dasi, E., Kalinina, N., Ruban, A., Pokidko, B., **Rudmin, M.,** 2023. Zinc-Intercalated Halloysite Nanotubes as Potential Nanocomposite Fertilizers with Targeted Delivery of Micronutrients. Materials 16, 6729. https://doi.org/10.3390/ma16206729 (IF – 3.4, **Q2**)

33. Baldermann, A., Wasser, O., Abdullayev, E., Bernasconi, S., Löhr, S., Wemmer, K., Piller, W.E., Rudmin, M., Richoz, S., 2021. Palaeo-environmental evolution of Central Asia during the Cenozoic: New insights from the continental sedimentary archive of the Valley of Lakes (Mongolia). Climate of the Past 2021, 1–39. https://doi.org/10.5194/cp-2021-32 (IF – 4.3, Q1)

34. Belousov, P. E., Gorbunova, E. M., Kim, K. B., Niftaliev, S. I., Krupskaya, V. V., **Rudmin, M. A.**, Koroleva, T. A., Rumyantseva, A. O., 2024. Magnetic and hydrophobic sorbent based on glauconite for the removal of oil slick from the water surface. **International Journal of Environmental Science and Technology** 2024, 1–12. https://doi.org/10.1007/S13762-024-05876-2 (IF - 3.0, **Q1**) 35. Ma, Q., Zhao, N., Wang, S., Zhang, B., Li, M., Liu, D., Zhou, X., **Rudmin, M.**, Mulaba-Bafubiandi, A., Yuan, P., 2024. Comparative study of the adsorption of tetracycline on clay minerals with various nanostructures: allophane, halloysite, and montmorillonite. Clays and Clay Minerals 72, 1–14. https://doi.org/10.1017/cmn.2024.33 (IF – 2.2, **Q2**)

36. **Rudmin, M.,** Matheson, E., Kalinina, N., Novgorodtseva, K., Maximov, P., Ruban, A., 2025a. Sedimentation and formation of Late Cretaceous and Paleogene ironstones in ancient epicontinental West Siberian Sea. Sedimentology (Under Review; IF – 3.5, **Q1**)

37. **Rudmin, M.**, Matheson, E., Baldermann, A., Maximova, N., Dasi, E., Maximov, P., Ruban, A., 2025b. Zinc mineralization in marine ooidal ironstones of Western Siberia: origin and palaeoenvironmental significance. Chemical Geology (Under Review; IF – 3.9, **Q1**)

38. Tararushkin, E., Hongling, B., Wei, Y., **Rudmin, M.**, Experimental and computational study of optimising nitrogen controlled-release from glauconite-based fertilisers. Applied Surface Science (Under Review; IF - 6.7, Q1)

39. Khitrin, I., Maximov, P., Dasi, E., Ibraeva, K., Ponomarev, K., Maximova, N., Belousov, P., Ruban, A., **Rudmin, M.**, 2024. Glauconite-based Nanocomposites with Zn/Cu/B: Multifunctional Micronutrient Fertilizers. Minerals (Under Review; IF – 2.2, Q2)

40. Galili, N., Bernasconi, S., Nissan, A., Alcolombri, U., Di Bella, M., Blattmann, T., Haghipour, N., Italiano, F., Jaggi, M., Kaplan-Ashiri, I., Lechte, M., Porter, S., **Rudmin, M.**, Spencer, R., Wohlwend, S., Hemingway, J., 2024. The geologic history of marine dissolved organic carbon from iron oxides. **NATURE** (Under Review; **IF** – 64.8, Q1)

Статьи в журналах RSCI (Scopus/WoS) за последние 10 лет

41. Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., Сергиенко, В.И., Савичев, О.Г., Семилетов, И.П., 2019. Источники палеомагнитного сигнала в высокожелезистых морских осадочных породах. Доклады Академии Наук 486, 53–56. https://doi.org/10.1134/S0012500819050021

42. Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., 2016. Оолитовые руды Бакчарского железорудного узла (Томская область). Доклады Академии Наук 471, 575–578. <u>https://doi.org/10.1134/S1028334X16120126</u>

43. Белоусов, П.Е., Чупаленков, Н.М., **Рудмин, М.А.,** Крупская, В.В., 2022. Месторождения глауконитов России: Геологическая позиция, условия образования и перспективы освоения. Литология и полезные ископаемые 3, 270–285. <u>https://doi.org/10.31857/S0024497X22020021</u>

44. Рудмин, М.А., Максимов, П.Н., Калинина, Н.А., Синкина, Е.А., Рубан, А.С., Мазуров, А.К., 2022. Сидерит морских ооидовых железняков Бакчарского месторождения как индикатор специфического литогенеза. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 333, 42–54. https://doi.org/10.18799/24131830/2022/6/3650

45. Рудмин, М.А., Рева, И.В., Якич, Т.Ю., Соктоев, Б.Р., Буяков, А.С., Табакаев, Р.Б., Ибраева, К., 2021. Монтмориллонит как перспективный композитный минерал для создания современных удобрений пролонгированного действия. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 332, 14–22. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/2995

46. **Рудмин, М.А.,** Мазуров, А.К., Рева, И.В., Стеблецов, М.Д., 2018. Перспективы комплексного освоения Бакчарского железорудного месторождения (Западная Сибирь, Россия). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 329, 85–94.

47. Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., Капанов, А.С., Соктоев, Б.Р., Буяков, А.С., 2018. Глауконит из верхнемеловых пород Варваринского месторождения (Торгайский прогиб, Северный Казахстан). Известия Томского политехнического университета 239, 104–117.

48. Рудмин М.А., Мазуров А.К., Рубан А.С., Усольцев Д.Г. Условия формирования пирротина и грейгита в породах Бакчарского месторождения, Западная Сибирь // Известия Томского политехнического университета. 2017. Т. 328. № 4. С. 94–107.

49. Рудмин М.А., Мазуров А.К., Макаров Б.И., Галиханов А.В., Стеблецов М.Д., Чепала К.К. О возможности использования в сельском хозяйстве глауконита из пород Бакчарского месторождения (Западная Сибирь) // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 327 - № 11. – С. 6– 16.

50. Рудмин М.А., Мазуров А.К., Рева И.В. Минеральные микровключения в глауконитах Бакчарского месторождения (Томская область) // Известия Томского политехнического университета. – 2016. – Т. 327 – № 5. – С. 54-64

51. Калинина, Н.А., Рудмин, М.А., 2023. Минералого-геохимическая специфика ооидовых железняков гидротермального происхождения. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 334, 111–129. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/2/3911

52. Даулетова, А.Б., Рудмин, М.А., 2022. Континентальные железняки Киреевского проявления (Обь-Тымская низменность): минералогия и геохимия. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 333, 75–85. https://doi.org/10.18799/24131830/2022/9/3684

53. Максимов, П.Н., **Рудмин, М.А.,** 2022. Минералого-геохимические особенности верхнемеловых морских железняков аятской свиты (Тургайский прогиб). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 333, 70–80. https://doi.org/10.18799/24131830/2022/5/3628

54. Максимов, П.Н., Локтева, В.Ю., Кутугин, В.А., **Рудмин, М.А.**, 2023. Гранулирование нанокомпозитов на основе глауконита и мочевины: связующие материалы и характеристика активированных минеральных удобрений. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 334, 171–179. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/12/4367

55. Белоусов, П.Е., Карелина, Н.Д., Морозов, И.А., Рудмин, М.А., Милютин, В.В., Некрасова, Н.А., Румянцева, А.О., Закусина, О.В., Крупская, В.В., 2023. Цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения (Орловская область): минеральный состав, сорбционные свойства, условия образования. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 334, 70–84. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/4001

56. Рудмин, М.А., 2014. Фациальные особенности и магнитная восприимчивость рудовмещающих отложений Бакчарского железорудного проявления (Томская область). Известия Томского политехнического университета 324, 48–55.

Остальные Scopus/WoS/BAK за последние 10 лет

57. **Rudmin, M.,** Makarov, B., Maximov, P., Dasi, E., 2023. Design and application of nanocomposite based on clay mineral (glauconite) as eco-friendly fertiliser for agriculture. Reliability: Theory and Applications 18, 632–644. https://doi.org/10.24412/1932-2321-2023-575-632-644

58. **Rudmin, M.A.,** Mazurov, A.K., Makarov, B.I., Reva, I.V., 2016. Technological characteristics of glauconite rocks in Bakchar deposit (Western Siberia). MATEC Web Conf. 85, 1016. https://doi.org/10.1051/matecconf/20168501016

59. **Rudmin M.A.,** Reva I.V., Gunko A.P., Mazurov A.K., Abramova R.N. Structural-chemical features and morphology of glauconites in sedimentary iron ore of Bakchar prospect (Western Siberia) (Article number 012026) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. - 2015 - Vol. 27. - p. 1-6

60. Рудмин М.А., Бушманов А.И. Редкоземельные фосфаты в осадочных железных рудах Бакчарского рудопроявления (Томская область) // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: www.science-education.ru/121-18011 (дата обращения: 23.03.2015).

61. **Рудмин М.А.,** Мазуров А.К., Рубан А.С. Морфология и вещественный состав железных руд Бакчарского рудопроявления (Томская область) // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 11 (6). – С. 1323-1327

62. **Rudmin, M.,** Mazurov, A., Ruban, A., 2015. Facies and sedimentation model of iron-ore sequence in Bakchar deposit. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 24, 1–7. https://doi.org/10.1088/1755-1315/24/1/012028

63. Рудмин М.А. Элементы-примеси в железорудных оолитах Бакчарского узла (Томская область) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. - 2014 - №. 3с-2. - С. 28-32

64. **Rudmin, M.,** Mazurov, A., Bolsunovskaya, L., 2014. Mineral and elemental composition features of "loose" oolitic ores in Bakchar iron ore cluster (Tomsk oblast). IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 21, 1–6. https://doi.org/10.1088/1755-1315/21/1/012003

65. Bansal, U., Banerjee, S., Chauhan, G., **Rudmin, M.,** Borgohain, D., Upadhyay, A., 2021. Geochemistry of Callovian Ironstone in Kutch and Its Stratigraphic Implications, in: Mesozoic Stratigraphy of India. Springer, Cham, pp. 215–239. https://doi.org/10.1007/978-3-030-71370-6_7

66. Макаров, Б.И., Терещенко, Н.Н., **Рудмин, М.А.**, 2020. Оценка эффективности применения глауконита в качестве удобрения для яровых зерновых. Известия КГТУ 56, 143–156.

67. Baldermann, A., Banerjee, S., Lőhr, S., **Rudmin, M.,** Warr, L., Chakrabotary, A., 2024. Exploring the link between silicate weathering and reverse weathering across geological time: A review. Clay Minerals (Under Review, IF – 1.5, Q3)

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Afify, A.M., Sanz-Montero, M.E., Calvo, J.P., 2018. Differentiation of ironstone types by using rare earth elements and yttrium geochemistry – A case study from the Bahariya region, Egypt. Ore Geology Reviews 96, 247–261. https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2018.04.019
- Afify, A.M., Sanz-Montero, M.E., Calvo, J.P., 2015a. Ironstone deposits hosted in Eocene carbonates from Bahariya (Egypt)—New perspective on cherty ironstone occurrences. Sedimentary Geology 329, 81–97. https://doi.org/10.1016/J.SEDGEO.2015.09.010
- Afify, A.M., Sanz-Montero, M.E., Calvo, J.P., Wanas, H.A., 2015b. Diagenetic origin of ironstone crusts in the Lower Cenomanian Bahariya Formation, Bahariya Depression, Western Desert, Egypt. Journal of African Earth Sciences 101, 333–349. https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2014.10.005
- Allen, G.D., Laurier, D., Thouvenin, J., 1979. Etude sedimentologique du delta de la Mahakam, Compagnies Francoises des Petroles. Notes et Memoire.
- Amorosi, A., 1997. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: a tool for provenance research. Sedimentary Geology 109, 135–153. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(96)00042-5
- Amorosi, A., 1995. Glaucony and sequence stratigraphy: a conceptual framework of distribution in siliciclastic sequences. Journal of Sedimentary Research B: Stratigraphy & Global Studies B65, 419–425.
- Amorosi, A., Sammartino, I., Tateo, F., 2007. Evolution patterns of glaucony maturity: A mineralogical and geochemical approach. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 54, 1364–1374. https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.04.006
- Banerjee, S., Bansal, U., Vilas Thorat, A., 2016. A review on palaeogeographic implications and temporal variation in glaucony composition. Journal of Palaeogeography 5, 43–71. https://doi.org/10.1016/j.jop.2015.12.001
- Banerjee, S., Chattoraj, S.L., Saraswati, P.K., Dasgupta, S., Sarkar, U., 2012. Substrate control on formation and maturation of glauconites in the Middle Eocene Harudi Formation, western Kutch, India. Marine and Petroleum Geology 30, 144–160. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2011.10.008
- Barale, L., D'atri, A., Martire, L., 2013. The Role of Microbial Activity In the Generation of Lower Cretaceous Mixed Fe-Oxide-phosphate Ooids from the Provencal Domain, French Maritime Alps. Journal of Sedimentary Research 83, 196–206. https://doi.org/10.2110/jsr.2013.15
- Beukes, N.J., Klein, C., Kaufman, A.J., Hayes, J.M., 1990. Carbonate petrography, kerogen distribution, and carbon and oxygen isotope variations in an early Proterozoic transition from limestone to iron-formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa. Economic Geology 85, 663–690. https://doi.org/10.2113/GSECONGEO.85.4.663
- Brumsack, H.-J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 232, 344–361. https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.05.011
- Cherepanova, Y., Artemieva, I.M., Chemia, Z., 2013. Crustal structure of the Siberian craton and the West Siberian basin: An appraisal of existing seismic data. Tectonophysics 609, 154–183. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.05.004
- Chi Fru, E., Kilias, S., Ivarsson, M., Rattray, J.E., Gkika, K., McDonald, I., He, Q., Broman, C., 2018. Sedimentary mechanisms of a modern banded iron formation on Milos Island, Greece. Solid Earth 9, 573–598. https://doi.org/10.5194/se-9-573-2018
- Choi, J.H., Hariya, Y., 1992. Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposits in the Tokoro Belt, northeastern Hokkaido, Japan. Economic Geology 87, 1265–1274. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.5.1265
- Choudhury, T.R., Banerjee, S., Khanolkar, S., Meena, S.S., Roy Choudhury, T., Banerjee, S., Khanolkar, S., Meena, S.S., 2021. Paleoenvironmental Conditions during the Paleocene–Eocene Transition Imprinted within the Glauconitic

Giral Member of the Barmer Basin, India. Minerals 12, 56. https://doi.org/10.3390/min12010056

- Dalstra, H.J., Gill, T., Faragher, A., Scott, B., Kakebeeke, V., 2010. Channel iron deposits, a major new district around the Caliwingina Creek, central Hamersley Ranges, Western Australia. Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section B: Applied Earth Science 119, 12–20. https://doi.org/10.1179/037174510X12853354810381
- Di Bella, M., Pirajno, F., Sabatino, G., Quartieri, S., Barbieri, R., Cavalazzi, B., Ferretti, A., Danovaro, R., Romeo, T., Andaloro, F., Esposito, V., Scotti, G., Tripodo, A., Italiano, F., 2021. Rolling Ironstones from Earth and Mars: Terrestrial Hydrothermal Ooids as a Potential Analogue of Martian Spherules. Minerals 11, 460. https://doi.org/10.3390/min11050460
- Di Bella, M., Sabatino, G., Quartieri, S., Ferretti, A., Cavalazzi, B., Barbieri, R., Foucher, F., Messori, F., Italiano, F., 2019. Modern Iron Ooids of Hydrothermal Origin as a Proxy for Ancient Deposits. Scientific Reports 9, 7107. https://doi.org/10.1038/s41598-019-43181-y
- Drits, V.A., Ivanovskaya, T.A., Sakharov, B.A., Zvyagina, B.B., Derkowski, A., Gor'kova, N.V., Pokrovskaya, E.V., Savichev, A.T., Zaitseva, T.S., 2010. Nature of the structural and crystal-chemical heterogeneity of the Mg-rich glauconite (Riphean, Anabar Uplift). Lithology and Mineral Resources 45, 555–576. https://doi.org/10.1134/S0024490210060040
- Drits, V.A.A., Dainyak, L.G., Muller, F., Besson, G., Manceau, A., 1997. Isomorphous Cation Distribution in Celadonites, Glauconites and Fe-illites Determined by Infrared, Mössbauer and EXAFS Spectroscopies. Clay Minerals 32, 153– 179. https://doi.org/10.1180/claymin.1997.032.2.01
- Dunn, S.K., Pufahl, P.K., Murphy, J.B., Lokier, S.W., 2021. Middle Ordovician Upwelling-Related Ironstone of North Wales: Coated Grains, Ocean Chemistry, and Biological Evolution. Frontiers in Earth Science 9, 709. https://doi.org/10.3389/FEART.2021.669476/BIBTEX
- Frieling, J., Iakovleva, A.I., Reichart, G.-J., Aleksandrova, G.N., Gnibidenko, Z.N., Schouten, S., Sluijs, A., 2014. Paleocene-Eocene warming and biotic response in the epicontinental West Siberian Sea. Geology 42, 767–770. https://doi.org/10.1130/G35724.1
- Gale, A.S., Mutterlose, J., Batenburg, S.J., Gradstein, F.M., Agterberg, F.P., Ogg, J.G., Petrizzo, M.R., 2020. The Cretaceous Period. Geologic Time Scale 2020 1023–1086. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00027-9
- Galili, N., Shemesh, A., Yam, R., Brailovsky, I., Sela-Adler, M., Schuster, E.M., Collom, C., Bekker, A., Planavsky, N., Macdonald, F.A., Préat, A., Rudmin, M., Trela, W., Sturesson, U., Heikoop, J.M., Aurell, M., Ramajo, J., Halevy, I., 2019. The geologic history of seawater oxygen isotopes from marine iron oxides. Science 365, 469–473. https://doi.org/10.1126/science.aaw9247
- Gehring, A.U., 1989. The formation of goethitic ooids in condensed Jurassic deposits in northern Switzerland. Geological Society Special Publication 46, 133–139. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.046.01.13
- Golubovskaya, E. V., 2003. Some geochemical features of iron ores from the Lisakov deposit. Lithology and Mineral Resources 38, 275–281. https://doi.org/10.1023/A:1023920812064
- Guerrak, S., 1988. Geology of the Early Devonian oolitic iron ore of the Gara Djebilet Field, Saharan Platform, Algeria. Ore Geology Reviews 3, 333–358. https://doi.org/10.1016/0169-1368(88)90026-1
- Haest, M., Cudahy, T., Laukamp, C., Gregory, S., 2012a. Quantitative mineralogy from infrared spectroscopic data. II. Three-dimensional mineralogical characterization of the rocklea channel iron deposit, Western Australia. Economic Geology 107, 229–249. https://doi.org/10.2113/econgeo.107.2.229
- Haest, M., Cudahy, T., Laukamp, C., Gregory, S., 2012b. Quantitative mineralogy from infrared spectroscopic data. I. Validation of mineral abundance and composition scripts at the rocklea channel iron deposit in Western Australia. Economic Geology 107, 209–228. https://doi.org/10.2113/econgeo.107.2.209

- Han, K., Han, Z., Garzanti, E., Zhu, S., Yao, H., Guo, H., Liu, X., Wang, C., 2023. Middle Jurassic ooidal ironstones (southern Tibet): Formation processes and implications for the paleoceanography of eastern Neo-Tethys. Frontiers in Earth Science 10, 2174. https://doi.org/10.3389/FEART.2022.1055957
- Hayes, A.O., 1929. Further studies of the origin of the Wabana iron ore of Newfoundland. Economic Geology 24, 687–690. https://doi.org/10.2113/GSECONGEO.24.7.687
- Heckman, J.R., Tedrow, J.C.F., 2004. Greensand as a Soil Amendment. Better Crops 88, 16–17.
- Heikoop, J.M., Tsujita, C.J., Risk, M.J., Tomascik, T., Mah, A.J., 1996. Modern iron ooids from a shallow-marine volcanic setting: Mahengetang, Indonesia. Geology 24, 759–762. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1996)024<0759:MIOFAS>2.3.CO;2
- Heim, J.A., Vasconcelos, P.M., Shuster, D.L., Farley, K.A., Broadbent, G., 2006. Dating paleochannel iron ore by (U-Th)/He analysis of supergene goethite, Hamersley province, Australia. Geology 34, 173. https://doi.org/10.1130/G22003.1
- Horng, C.-S., 2018. Unusual Magnetic Properties of Sedimentary Pyrrhotite in Methane Seepage Sediments: Comparison With Metamorphic Pyrrhotite and Sedimentary Greigite. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 123. https://doi.org/10.1002/2017JB015262
- Iakovleva, A.I., Brinkhuis, H., Cavagnetto, C., 2001. Late Palaeocene–Early Eocene dinoflagellate cysts from the Turgay Strait, Kazakhstan; correlations across ancient seaways. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 172, 243–268. https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00300-5
- Ivanovskaya, T.A., Zviagina, B.B., Zaitseva, T.S., 2017. Secondary alterations of globular and platy phyllosilicates of the glauconite–illite series in the Precambrian and Vendian–Cambrian rocks. Lithology and Mineral Resources 52, 369– 391. https://doi.org/10.1134/S0024490217050042
- Jiang, C.Z., Halevy, I., Tosca, N.J., 2022. Kinetic isotope effect in siderite growth: Implications for the origin of banded iron formation siderite. Geochimica et Cosmochimica Acta 322, 260–273. https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.01.029
- Jørgensen, B.B., Böttcher, M.E., Lüschen, H., Neretin, L.N., Volkov, I.I., 2004. Anaerobic methane oxidation and a deep H2S sink generate isotopically heavy sulfides in Black Sea sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 2095– 2118. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.017
- Kalinina, N., Maximov, P., Makarov, B., Dasi, E., Rudmin, M., 2023. Characterisation and Environmental Significance of Glauconite from Mining Waste of the Egorievsk Phosphorite Deposit. Minerals. https://doi.org/10.3390/min13091228
- Kalinina, N., Maximov, P., Molukpayeva, D., Sherstyukov, M., Kerimov, A.-G., Rudmin, M., 2024. Depositional palaeoenvironment of the Middle Jurassic (Aalenian) ooidal ironstones in Labino-Malkin zone (north-western Caucasus). Marine and Petroleum Geology 106744. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.106744
- Kalinina, N.A., Rudmin, M.A., Sherstyukov, M., Maximov, P., Kerimov, A.-G., 2024. Origin of iron-rich minerals, ooids and pisoids in the Jurassic ooidal ironstones of the Labino-Malkin region (Caucasus). Journal of Palaeogeography. https://doi.org/10.1016/j.jop.2024.04.003
- Kaufman, A.J., Hayes, J.M., Klein, C., 1990. Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates. Geochimica et Cosmochimica Acta 54, 3461–3473. https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90298-Y
- Kaya, M.Y., Dupont-Nivet, G., Frieling, J., Fioroni, C., Rohrmann, A., Altıner, S.Ö., Vardar, E., Tanyaş, H., Mamtimin, M., Zhaojie, G., 2022. The Eurasian epicontinental sea was an important carbon sink during the Palaeocene-Eocene thermal maximum. Communications Earth & Environment 3, 124. https://doi.org/10.1038/s43247-022-00451-4
- Kholodov, V.N., Nedumov, R.I., Golubovskaya, E. V., 2013. Facies types of sedimentary iron ore deposits and their geochemical features: Communication 2. Problems of the geochemistry of phanerozoic iron ores. Lithology and

Mineral Resources 48, 14-47. https://doi.org/10.1134/S0024490213010021

- Kimberley, M.M., 1994. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? Terra Nova 6, 116–132. https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1994.tb00645.x
- Kimberley, M.M., 1989. Exhalative origins of iron formations. Ore Geology Reviews 5, 13–145. https://doi.org/10.1016/0169-1368(89)90003-6
- Kimberley, M.M., 1979. Origin of Oolitic Iron Formations. SEPM Journal of Sedimentary Research Vol. 49, 111–131. https://doi.org/10.1306/212F76D0-2B24-11D7-8648000102C1865D
- Knox, R.W.O., 1970. Chamosite Ooliths from the Winter Gill Ironstone (Jurassic) of Yorkshire, England. Journal of Sedimentary Research 40, 1216–1225. https://doi.org/10.1306/74D7216C-2B21-11D7-8648000102C1865D
- Lechte, M., Halverson, G., Wallace, M., Gibson, T., Hood, A.V.S., Wang, C.L., Bui, T.H., Maloney, K., Millikin, A., 2024. Oolitic ironstones, continental iron flux and reverse weathering in the Proterozoic Eon: Insights from the Tonian Katherine Group, Yukon. Earth-Science Reviews 104790. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2024.104790
- Lemoalle, J., Dupont, B., 1973. Iron-bearing Oolites and the Present Conditions of Iron Sedimentation in Lake Chad (Africa), in: Ores in Sediments. Springer Berlin Heidelberg, pp. 167–178. https://doi.org/10.1007/978-3-642-65329-2_13
- Leshchinskiy, S. V., Faingerts, A. V., Ivantsov, S. V., 2019. Bol'shoi Ilek as the Ilek Formation Stratotype of the Lower Cretaceous and a New Dinosaur and Mammoth Fauna Site in the Southeastern Western Siberia. Doklady Earth Sciences 488, 1157–1160. https://doi.org/10.1134/S1028334X19100155
- Lin, Q., Wang, J., Algeo, T.J., Sun, F., Lin, R., 2016. Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea. Marine Geology 379, 100–108. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2016.05.016
- López-Quirós, A., Escutia, C., Sánchez-Navas, A., Nieto, F., Garcia-Casco, A., Martín-Algarra, A., Evangelinos, D., Salabarnada, A., 2019. Glaucony authigenesis, maturity and alteration in the Weddell Sea: An indicator of paleoenvironmental conditions before the onset of Antarctic glaciation. Scientific Reports 9, 13580. https://doi.org/10.1038/s41598-019-50107-1
- Lough, A.J.M., Connelly, D.P., Homoky, W.B., Hawkes, J.A., Chavagnac, V., Castillo, A., Kazemian, M., Nakamura, K.I., Araki, T., Kaulich, B., Mills, R.A., 2019. Diffuse hydrothermal venting: A hidden source of iron to the oceans. Frontiers in Marine Science 6, 329. https://doi.org/10.3389/FMARS.2019.00329/BIBTEX
- Macphail, M.K., Stone, M.S., 2004. Age and palaeoenvironmental constraints on the genesis of the Yandi channel iron deposits, Marillana Formation, Pilbara, northwestern Australia. Australian Journal of Earth Sciences 51, 497–520. https://doi.org/10.1111/j.1400-0952.2004.01071.x
- Matheson, E.J., Malone, J.D., Pufahl, P.K., Hiatt, E.E., 2024. Late Ordovician ironstone and its relation to ocean redox instability, climate and glaciation. Sedimentology. https://doi.org/10.1111/sed.13247
- Matheson, E.J., Pufahl, P.K., 2021. Clinton ironstone revisited and implications for Silurian Earth system evolution. Earth-Science Reviews 215, 103527. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103527
- Matheson, E.J., Pufahl, P.K., Voinot, A., Murphy, J.B., Fitzgerald, D.M., 2022. Ironstone as a proxy of Paleozoic ocean oxygenation. Earth and Planetary Science Letters 594, 117715. https://doi.org/10.1016/J.EPSL.2022.117715
- Maximov, P., Rudmin, M., 2023. Origin of Upper Cretaceous marine ironstones of Ayat Formation (Turgay depression, Northern Kazakhstan). Solid Earth Sciences 8, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.sesci.2023.02.002
- Maynard, J.B., 1986. Geochemistry of oolitic iron ores, an electron microprobe study. Economic Geology 81, 1473–1483. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.81.6.1473

McRae, S.G., 1972. Glauconite. Earth-Science Reviews 8, 397-440. https://doi.org/10.1016/0012-8252(72)90063-3

- Mohanty, S.P., Mishra, P.K., 2023. Petrography and geochemistry of the iron-rich rocks in the banded iron formation of the Chilpi Group, Central India: Implications on the level of oxygen in the Paleoproterozoic atmosphere before the "Proterozoic iron ore gap." Geochemistry 83, 125943. https://doi.org/10.1016/j.chemer.2022.125943
- Morris, R.C., Ramanaidou, E.R., 2007. Genesis of the channel iron deposits (CID) of the Pilbara region, Western Australia. Australian Journal of Earth Sciences 54, 733–756. https://doi.org/10.1080/08120090701305251
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates, Developments in Sedimentology. Elsevier, Amsterdam. https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90401-H
- Mücke, A., Farshad, F., 2005. Whole-rock and mineralogical composition of Phanerozoic ooidal ironstones: Comparison and differentiation of types and subtypes. Ore Geology Reviews 26, 227–262. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2004.08.001
- Müller, G., Förstner, U., 1973. Recent iron ore formation in Lake Malawi, Africa. Mineralium Deposita 8, 278–290. https://doi.org/10.1007/BF00203209
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature 299, 715–717. https://doi.org/10.1038/299715a0
- Nicholson, K., 1992. Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. Economic Geology 87, 1253–1264. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.5.1253
- Novoselov, K.A., Belogub, E. V., Kotlyarov, V.A., Filippova, K.A., Sadykov, S.A., 2018. Mineralogical and Geochemical Features of Oolitic Ironstones from the Sinara-Techa Deposit, Kurgan District, Russia. Geology of Ore Deposits 60, 265–276. https://doi.org/10.1134/S1075701518030066
- Odin, G.S., Matter, A., 1981. De glauconiarum origine. Sedimentology 28, 611–641.
- Ojo, O.J., Bamidele, T.E., Adepoju, S.A., Akande, S.O., 2021. Genesis and paleoenvironmental analysis of the ironstone facies of the Maastrichtian Patti Formation, Bida Basin, Nigeria. Journal of African Earth Sciences 174, 104058. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.104058
- Papazzoni, C.A., Cavalazzi, B., Franca Brigatti, M., Filipescu, S., Foucher, F., Medici, L., Westall, F., Ferretti, A., 2022. The significance of iron ooids from the middle Eocene of the Transylvanian Basin, Romania. Gondwana Research 111, 64–75. https://doi.org/10.1016/J.GR.2022.06.003
- Pavlov, D.I., 1989. Relationship of sedimentary iron and manganese deposits with petroleum and gas-bearing basins. Geology of Ore Deposits 31, 80–91.
- Pavlov, D.I., Gorzhevskiy, D.I., Goleva, G.A., Kalinko, M.K., Kartsev, A.A., Lipayeva, A.V., 1991. Conjunction of oreand oil-forming systems in sedimentary basins and the prediction of ore deposits. International Geology Review 33, 822–829. https://doi.org/10.1080/00206819109465727

Petranek, J., Van Houten, F.B., 1997. Phanerozoic Ooidal Ironstones. Czech Geological Survey Special Papers 7, 4–71.

- Pollock, J.C., 2019. Great Mining Camps of Canada 6. Geology and History of the Wabana Iron Mines, Bell Island, Newfoundland. Geoscience Canada 46, 69–83. https://doi.org/10.12789/GEOCANJ.2019.46.148
- Powell, J.H., 2010. Jurassic sedimentation in the Cleveland Basin: a review. Proceedings of the Yorkshire Geological Society 58, 21–72. https://doi.org/10.1144/pygs.58.1.278
- Price, J.R., Velbel, M.A., 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. Chemical Geology 202, 397–416. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.11.001
- Pufahl, P.K., Hiatt, E.E., 2012. Oxygenation of the Earth's atmosphere–ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses. Marine and Petroleum Geology 32, 1–20. https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2011.12.002

- Pufahl, P.K., Squires, A.D., Murphy, J.B., Quesada, C., Lokier, S.W., Álvaro, J.J., Hatch, J., 2020. Ordovician ironstone of the Iberian margin: Coastal upwelling, ocean anoxia and Palaeozoic biodiversity. Depositional Record 6, 581–604. https://doi.org/10.1002/dep2.113
- Ramanaidou, E.R., Morris, R.C., Horwitz, R.C., 2003. Channel iron deposits of the Hamersley Province, Western Australia. Australian Journal of Earth Sciences 50, 669–690. https://doi.org/10.1111/j.1440-0952.2003.01019.x
- Ramanaidou, E.R., Wells, M.A., 2014. 13.13 Sedimentary Hosted Iron Ores, in: Treatise on Geochemistry. pp. 313–355. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01115-3
- Reiners, P.W., Turchyn, A. V., 2018. Extraterrestrial dust, the marine lithologic record, and global biogeochemical cycles. Geology 46, 863–866. https://doi.org/10.1130/G45040.1
- Rickard, D., 2019. Sedimentary pyrite framboid size-frequency distributions: A meta-analysis. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 522, 62–75. https://doi.org/10.1016/J.PALAEO.2019.03.010
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval', P.V., Müller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.-L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R., 1988.
 Nomenclature of the micas. Canadian Mineralogist 36, 905–912.
- Roberts, A.P., 2015. Magnetic mineral diagenesis. Earth-Science Reviews 151, 1–47. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.09.010
- Roberts, A.P., Florindo, F., Larrasoaña, J.C., O'Regan, M.A., Zhao, X., 2010. Complex polarity pattern at the former Plio– Pleistocene global stratotype section at Vrica (Italy): Remagnetization by magnetic iron sulphides. Earth and Planetary Science Letters 292, 98–111. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.01.025
- Rohrlich, V., 1974. Microstructure and microchemistry of iron ooliths. Mineralium Deposita 9, 133–142. https://doi.org/10.1007/BF00207971
- Rohrlich, V., Price, N.B., Calvert, S.E., 1969. Chamosite in the Recent Sediments of Loch Etive, Scotland. Journal of Sedimentary Research 39, 624–631. https://doi.org/10.1306/74D71CE9-2B21-11D7-8648000102C1865D
- Rudmin, M., Abdullayev, E., Ruban, A., Buyakov, A., Soktoev, B., 2019a. Mechanochemical Preparation of Slow Release Fertilizer Based on Glauconite–Urea Complexes. Minerals 9, 507. https://doi.org/10.3390/min9090507
- Rudmin, M., Banerjee, S., Abdullayev, E., Ruban, A., Filimonenko, E., Lyapina, E., Kashapov, R., Mazurov, A., 2020a. Ooidal ironstones in the Meso-Cenozoic sequences in western Siberia: assessment of formation processes and relationship with regional and global earth processes. Journal of Palaeogeography 9, 1–21. https://doi.org/10.1186/s42501-019-0049-z
- Rudmin, M., Banerjee, S., Dauletova, A., Ruban, A., 2021a. Depositional Conditions of Cretaceous Ironstones Deposit in the Chulym-Yenisey Basin (Western Siberia). Minerals 11, 1008. https://doi.org/10.3390/min11091008
- Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Belousov, P., Kurovsky, A., Ibraeva, K., Buyakov, A., 2022a. Glauconite-Urea Nanocomposites As Polyfunctional Controlled-Release Fertilizers. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 22, 4035–4046. https://doi.org/10.1007/s42729-022-01006-4
- Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Mazurov, A., Ruban, A., Oskina, Y., Tolkachev, O., Buyakov, A., Shaldybin, M., 2019b. An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer. Applied Clay Science 180, 1–8. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105178
- Rudmin, M., Banerjee, S., Maximov, P., Novoselov, A., Trubin, Y., Smirnov, P., Abersteiner, A., Tang, D., Mazurov, A., 2022b. Origin of ooids, peloids and micro-oncoids of marine ironstone deposits in Western Siberia (Russia). Journal of Asian Earth Sciences 237, 105361. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2022.105361
- Rudmin, M., Banerjee, S., Mazurov, A., 2017a. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. Sedimentary Geology 355, 20–30.

https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.04.006

- Rudmin, M., Banerjee, S., Mazurov, A., Makarov, B., Martemyanov, D., 2017b. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer. Applied Clay Science 150, 225–233. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.035
- Rudmin, M., Banerjee, S., Sinkina, E., Ruban, A., Kalinina, N., Smirnov, P., 2022c. A study of iron carbonates and clay minerals for understanding the origin of marine ooidal ironstone deposits. Marine and Petroleum Geology 142, 105777. https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2022.105777
- Rudmin, M., Banerjee, S., Yakich, T., Tabakaev, R., Ibraeva, K., Buyakov, A., Soktoev, B., Ruban, A., 2020b. Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glauconite and urea mixtures. Applied Clay Science 196, 105775. https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105775
- Rudmin, M., Kalinina, N., Banerjee, S., Reva, I., Kondrashova, E., Kanaki, A., Trubin, Y., Baldermann, A., Mazurov, A., 2021b. Origin of Oligocene channel ironstones of Lisakovsk deposit (Turgay depression, northern Kazakhstan). Ore Geology Reviews 138, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104391
- Rudmin, M., López-Quirós, A., Banerjee, S., Ruban, A., Shaldybin, M., Bernatonis, P., Singh, P., Dauletova, A., Maximov,
 P., 2023a. Origin of Fe-rich clay minerals in Early Devonian volcanic rocks of the Northern Minusa basin, Eastern
 Siberia. Applied Clay Science 241, 107014. https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2023.107014
- Rudmin, M., Makarov, B., López-Quirós, A., Maximov, P., Lokteva, V., Ibraeva, K., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ruban,
 A., 2023b. Preparation, Features, and Efficiency of Nanocomposite Fertilisers Based on Glauconite and Ammonium
 Dihydrogen Phosphate. Materials 16, 6080. https://doi.org/10.3390/ma16186080
- Rudmin, M., Maximov, P., Dasi, E., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ibraeva, K., Kutugin, V., Soktoev, B., Ponomarev, K., Tararushkin, E., Makarov, B., Ruban, A., 2023c. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites. Applied Clay Science 243, 107075. https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107075
- Rudmin, M., Mazurov, A., Banerjee, S., 2019c. Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, south-east Western Siberia. Marine and Petroleum Geology 100, 309–325. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.023
- Rudmin, M., Oskina, Y., Banerjee, S., Mazurov, A., Soktoev, B., Shaldybin, M., 2018a. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential. Applied Clay Science 162, 121–128. https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.033
- Rudmin, M., Reva, I., Sokol, E., Abdullayev, E., Ruban, A., Kudryavtsev, A., Tolkachev, O., Mazurov, A., 2019d. Minerals of Rare Earth Elements in High-Phosphorus Ooidal Ironstones of the Western Siberia and Turgai Depression. Minerals 10, 1–16. https://doi.org/10.3390/min10010011
- Rudmin, M., Roberts, A.P., Horng, C.-S., Mazurov, A., Savinova, O., Ruban, A., Kashapov, R., Veklich, M., 2018b. Ferrimagnetic Iron Sulfide Formation and Methane Venting Across the Paleocene-Eocene Thermal Maximum in Shallow Marine Sediments, Ancient West Siberian Sea. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 19, 21–42. https://doi.org/10.1002/2017GC007208
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust, in: Treatise on Geochemistry. Elsevier, pp. 1–51. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
- Salama, W., 2014. Paleoenvironmental significance of aluminum phosphate-sulfate minerals in the upper Cretaceous ooidal ironstones, E-NE Aswan area, southern Egypt. International Journal of Earth Sciences 103, 1621–1639. https://doi.org/10.1007/s00531-014-1027-4
- Salama, W., El Aref, M., Gaupp, R., 2014. Facies analysis and palaeoclimatic significance of ironstones formed during the

Eocene greenhouse. Sedimentology 61, 1594-1624. https://doi.org/10.1111/sed.12106

- Santos, W.O., Mattiello, E.M., Costa, L.M. da, Abrahão, W.A.P., Santos, W.O., Mattiello, E.M., Costa, L.M. da, Abrahão, W.A.P., 2015. Characterization of verdete rock as a potential source of potassium. Revista Ceres 62, 392–400. https://doi.org/10.1590/0034-737X201562040009
- Sawlowicz, Z., 1993. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. Geologische Rundschau 82, 148–156. https://doi.org/10.1007/BF00563277
- Siehl, A., Thein, J., 1989. Minette-type ironstones. Phanerozoic Ironstones Geological Society Special Publication 175– 193.
- Speijer, R.P., Pälike, H., Hollis, C.J., Hooker, J.J., Ogg, J.G., 2020. The Paleogene Period. Geologic Time Scale 2020 1087–1140. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824360-2.00028-0
- Stakes, D.S., Orange, D., Paduan, J.B., Salamy, K.A., Maher, N., 1999. Cold-seeps and authigenic carbonate formation in Monterey Bay, California. Marine Geology 159, 93–109. https://doi.org/10.1016/S0025-3227(98)00200-X
- Sturesson, U., 2003. Lower Palaeozoic iron oolites and volcanism from a Baltoscandian perspective. Sedimentary Geology 159, 241–256. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(02)00330-5
- Sturesson, U., Dronov, A., Saadre, T., 1999. Lower Ordovician iron ooids and associated oolitic clays in Russia and Estonia: a clue to the origin of iron oolites? Sedimentary Geology 123, 63–80. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(98)00112-2
- Sturesson, U., Heikoop, J.M., Risk, M.J., 2000. Modern and Palaeozoic iron ooids—a similar volcanic origin. Sedimentary Geology 136, 137–146. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00091-9
- Surkov, V.S., 2002. Neogean evolution of the young Ural-Siberian platform. Geologiya i Geofizika 43, 754–761.
- Tang, D., Shi, X., Jiang, G., Wu, T., Ma, J., Zhou, X., 2018. Stratiform siderites from the Mesoproterozoic Xiamaling Formation in North China: Genesis and environmental implications. Gondwana Research 58, 1–15. https://doi.org/10.1016/J.GR.2018.01.013
- Taylor, K.G., 1996. Early Cretaceous iron ooids in the Paris Basin: pedogenic versus marine origin and their palaeoclimatic significance. Cretaceous Research 17, 109–118. https://doi.org/10.1006/CRES.1996.0009
- Taylor, K.G., Simo, J.T., Yocum, D., Leckie, D., 2002. Stratigraphic significance of ooidal ironstones from the Cretaceous Western Interior Seaway: The Peace River Formation, Alberta, Canada, and the Castlegate Sandstone, Utah, U.S.A. Journal of Sedimentary Research 72, 316–327. https://doi.org/10.1306/060801720316
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks, The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. Blackwell, Oxford.
- Teyssen, T.A.L., 1984. Sedimentology of the Minette oolitic ironstones of Luxembourg and Lorraine: a Jurassic subtidal sandwave complex. Sedimentology 31. https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1984.tb01959.x
- Todd, S.E., Pufahl, P.K., Murphy, J.B., Taylor, K.G., 2019. Sedimentology and oceanography of Early Ordovician ironstone, Bell Island, Newfoundland: Ferruginous seawater and upwelling in the Rheic Ocean. Sedimentary Geology 379, 1–15. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.10.007
- Toth, J.R.J.R., 1980. Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. Geological Society of America Bulletin 91, 44. https://doi.org/10.1130/0016-7606(1980)91<44:DOSCRI>2.0.CO;2
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. Chemical Geology 232, 12–32. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012
- van Dongen, B.E., Roberts, A.P., Schouten, S., Jiang, W.-T., Florindo, F., Pancost, R.D., 2007. Formation of iron sulfide nodules during anaerobic oxidation of methane. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 5155–5167.

https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.019

- Van Houten, F.B., 1992. Review of Cenozoic ooidal ironstones. Sedimentary Geology 78, 101–110. https://doi.org/10.1016/0037-0738(92)90115-8
- Van Houten, F.B., 1990. Palaeozoic oolitic ironstones on the North American Craton. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 80, 245–254. https://doi.org/10.1016/0031-0182(90)90135-T
- Van Houten, F.B., 1985. Oolitic ironstones and contrastic Ordovician and Jurassic paleogeography. Geology 13, 722–724. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1985)13<722
- Van Houten, F.B., Bhattacharyya, D.P., 1982. Phanerozoic Oolitic Ironstones Geologic Record and Facies Model. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 10, 441–457. https://doi.org/10.1146/annurev.ea.10.050182.002301
- Van Houten, F.B., Hou, H.F., 1990. Stratigraphic and palaeogeographic distribution of Palaeozoic oolitic ironstones. Geological Society Memoir 12, 87–93. https://doi.org/10.1144/GSL.MEM.1990.012.01.07
- Van Houten, F.B., Purucker, M.E., 1984. Glauconitic peloids and chamositic ooids favorable factors, constraints, and problems. Earth Science Reviews 20, 211–243. https://doi.org/10.1016/0012-8252(84)90002-3
- Veloso, C., 2019. Verde Agritech announces \$1.358 Million revenue in 2018. Belo Horizonte.
- Wang, C., Lechte, M.A., Reinhard, C.T., Asael, D., Cole, D.B., Halverson, G.P., Porter, S.M., Galili, N., Halevy, I., Rainbird, R.H., Lyons, T.W., Planavsky, N.J., 2022. Strong evidence for a weakly oxygenated ocean-atmosphere system during the Proterozoic. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 119, e2116101119. https://doi.org/10.1073/PNAS.2116101119/SUPPL_FILE/PNAS.2116101119.SD04.XLSX
- Waters, C.N., Williams, M., Zalasiewicz, J., Turner, S.D., Barnosky, A.D., Head, M.J., Wing, S.L., Wagreich, M., Steffen, W., Summerhayes, C.P., Cundy, A.B., Zinke, J., Fiałkiewicz-Kozieł, B., Leinfelder, R., Haff, P.K., McNeill, J.R., Rose, N.L., Hajdas, I., McCarthy, F.M.G., Cearreta, A., Gałuszka, A., Syvitski, J., Han, Y., An, Z., Fairchild, I.J., Ivar do Sul, J.A., Jeandel, C., 2022. Epochs, events and episodes: Marking the geological impact of humans. Earth-Science Reviews 234, 104171. https://doi.org/10.1016/J.EARSCIREV.2022.104171
- Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chemical Geology 161, 291–314. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., Brantley, S.L., 1996. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 3897–3912. https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00209-8
- Williams, T.M., Owen, R.B., 1990. Authigenesis of ferric oolites in superficial sediments from Lake Malawi, Central Africa. Chemical Geology 89, 179–188. https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90066-G
- Xu, T., Bei, K., Tian, H., Cao, Y., 2017. Laboratory experiment and numerical simulation on authigenic mineral formation induced by seabed methane seeps. Marine and Petroleum Geology 88, 950–960. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2017.09.025
- Young, T.P., 1992. Ooidal ironstones from Ordovician Gondwana: a review. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 99, 321–347. https://doi.org/10.1016/0031-0182(92)90021-V
- Young, T.P., 1989a. Phanerozoic ironstones: an introduction and review. Geological Society, London, Special Publications 46, ix–xxv. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.046.01.02
- Young, T.P., 1989b. Eustatically controlled ooidal ironstone deposition: facies relationships of the Ordovician open-shelf ironstones of Western Europe. Geological Society, London, Special Publications 46, 51–63. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.046.01.07
- Yu, X., Mei, X., Liu, J., Duan, B., Zhang, R., Li, T., Wei, G., Lin, M., 2024. Anaerobic oxidation of methane and greigite formation: Evidence of isotopically heavy pyrite in Pleistocene coastal sediments from the South Yellow Sea. Global

and Planetary Change 240, 104530. https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2024.104530

- Zhang, K., Liu, R., Liu, Z., Li, B., Han, J., Zhao, K., 2020. Influence of volcanic and hydrothermal activity on organic matter enrichment in the Upper Triassic Yanchang Formation, southern Ordos Basin, Central China. Marine and Petroleum Geology 112, 104059. https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2019.104059
- Zhu, B., Ge, L., Yang, T., Jiang, S., Lv, X., 2019. Stable isotopes and rare earth element compositions of ancient cold seep carbonates from Enza River, northern Apennines (Italy): Implications for fluids sources and carbonate chimney growth. Marine and Petroleum Geology 109, 434–448. https://doi.org/10.1016/J.MARPETGEO.2019.06.033
- Ананьев, А.Р., 1948. К изучению меловых отложений Чулымо-Енисейского бассейна. Ученые записки Томского государственного университета 3–21.
- Белоус, Н.Х., Николаева, И.В., Казанский, Ю.П., Бабин, А.А., Кляровский, В.М., Бердников, А.П., Юшин, В.И., Нагорский, М.П., Дьяконова, Н.Д., Вдовин, В.В., 1964. Западно-Сибирский железорудный бассейн. СО РАН СССР, Новосибирск.
- Белоусов, П.Е., Чупаленков, Н.М., Рудмин, М.А., Крупская, В.В., 2022. Месторождения глауконитов России: Геологическая позиция, условия образования и перспективы освоения. Литология и полезные ископаемые 3, 270–285. https://doi.org/10.31857/S0024497X22020021
- Гнибиденко, З.Н., Маринов, В.А., Левичева, А.В., Смолянинова, Л.Г., Валащик, И., Агалаков, С.Е., 2023. Палеомагнетизм и стратиграфия верхнего мела северных районов Западной Сибири. Геосферные исследования 71–91. https://doi.org/10.17223/25421379/27/6
- Головнева, Л.Б., Щепетов, С.В., 2010. Фитостратиграфия альб-сеноманских отложений бассейна р.Кия (Чулымо-Енисейский район Западно-Сибирской низменности). Стратиграфия. Геологическая корреляция 18, 51–63.
- Даулетова, А.Б., Рудмин, М.А., 2022. Континентальные железняки Киреевского проявления (Обь-Тымская низменность): минералогия и геохимия. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 333, 75–85. https://doi.org/10.18799/24131830/2022/9/3684
- Калинина, Н.А., Рудмин, М.А., 2023. Минералого-геохимическая специфика ооидовых железняков гидротермального происхождения. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 334, 111–129. https://doi.org/10.18799/24131830/2023/2/3911
- Конторович, А.Э., Ершов, С.В., Казаненков, В.А., Карогодин, Ю.Н., Конторович, В.А., Лебедева, Н.К., Никитенко, Б.Л., Попова, Н.И., Шурыгин, Б.Н., 2014. Палеогеография Западно-Сибирского осадочного бассейна в меловом периоде. Геология и геофизика 55, 745–776.
- Лебедев, И.В., 1958. Меловые отложения Чулымо-Енисейской впадины. Известия Томского ордена Трудового Красного знамени политехнического института имени С.М. Кирова 90, 3–11.
- Лебедева, Н.К., Кузьмина, О.Б., Е.С., С., Хазина, И.В., 2017. Новые данные по стратиграфии верхненмеловых и кайнозойских отложений Бакчарского железорудного месторождения (юг Западной Сибири). Стратиграфия. Геологическая корреляция 25, 62–84.
- Мазуров, А.К., Боярко, Г.Ю., Ананьев, А.А., Емешев, В.Г., 2005. Перспективы освоения железорудных месторождений Томской области. Минеральные ресурсы России 5, 16–20.
- Максимов, П.Н., Рудмин, М.А., 2021. Особенности минерального состава аутигенных фаз верхнемеловых ооидовых железняков аятской свиты Тургайского прогиба, in: Новое в Познании Процессов Рудообразования: Десятая Российская Молодёжная Научно-Практическая Школа с Международным Участием. ИГЕМ РАН, Москва, pp. 177–180.

Малолетко, А.М., 2008. Эволюция речных систем Западной Сибири в мезозое и кайнозое.

Мирошниченко, Л.А., Тилепов, З.Т., Гуляева, Н.Я., Жуков, Н.М., Акылбеков, С.А., 1998. Справочник

"Месторождения железа Казахстана." Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, Алматы.

- Николаева, И.В., 1981. Минералогия и геохимия глауконита. СО РАН СССР, Новосибирск.
- Николаева, И.В., 1977. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Наука, Новосибирск.
- Николаева, И.В., 1967. Бакчарское месторождение оолитовых железных руд. Наука, Новосибирск.
- Павлов, Д.И., 1989. Связь осадочных месторождений железа и марганца с нефтегазоносными бассейнами. Геология рудных месторождений 2, 80–91.
- Павлов, Д.И., Горжевский, Д.И., Голева, Г.А., Калинко, М.К., Карцев, А.А., Липаева, А.В., 1991. Сопряженность рудо и нефтеобразующих систем в осадочных бассейнах и прогноз рудных месторождений. Геология рудных месторождений 5, 39–45.
- Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., Макаров, Б.И., Галиханов, А.В., Стеблецов, М.Д., Чепала, К.К., 2016. О возможности использования в сельском хозяйстве глауконита из пород Бакчарского месторождения (Западная Сибирь). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 327, 6–16.
- Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., Рева, И.В., Стеблецов, М.Д., 2018. Перспективы комплексного освоения Бакчарского железорудного месторождения (Западная Сибирь, Россия). Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 329, 85–94.
- Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., Рубан, А.С., Усольцев, Д.Г., 2017. Условия формирования пирротина и грейгита в породах Бакчарского месторождения, Западная Сибирь. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 328, 94–107.
- Рудмин, М.А., Мазуров, А.К., Сергиенко, В.И., Савичев, О.Г., Семилетов, И.П., 2019. Источники палеомагнитного сигнала в высокожелезистых морских осадочных породах. Доклады Академии Наук 486, 53–56. https://doi.org/10.31857/S0869-5652486153-56
- Рудмин, М.А., Максимов, П.Н., Калинина, Н.А., Синкина, Е.А., Рубан, А.С., Мазуров, А.К., 2022. Сидерит морских ооидовых железняков Бакчарского месторождения как индикатор специфического литогенеза. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов 333, 42–54.
- Страхов, Н.М., 1960. Основы теории литогенеза Том II: Закономерности состава и размещения гумидных отложений. Издательство Академии наук СССР, Москва.
- Страхов, Н.М., 1947. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. Опыт историко-географического анализа процесса осадкообразования. Труды ГИН АН СССР. Геологическая серия 73, 261–267.
- Сурков, В.С., Казаков, А.М., Девятов, В.П., Смирнов, Л.В., 1997. Нижнесреднетриасовый рифтогенный комплекс Западно-Сибирского бассейна. Отечественная геология 3, 31–37.
- Сурков, В.С., Трофимук, А.А., Жеро, О.Г., 1982. Триасовая рифтовая система Западно-Сибирской плиты, ее влияния на структуру и нефтегазоносность платформенного мезокайнозойского чехла. Геология и геофизика 8, 3–15.
- Формозова, Л.Н., 1973. Формационные типы железных руд докембрия и их эволюция. Труды ГИН АН СССР. Геологическая серия 250, 172.

Формозова, Л.Н., 1959. Железные руды Северного Приаралья. Труды ГИН АН СССР. Геологическая серия 20, 444.

- Холодов, В.Н., Голубовская, Е.В., Недумов, Р.И., 2014. Киммерийская железорудная провинция Причерноморья, условия ее формирования и перспективы. Геология и полезные ископаемые Мирового океана 3, 5–35.
- Холодов, В.Н., Недумов, Р.И., Голубовская, Е.В., 2012. Фациальные типы осадочных железорудных месторождений и их геохимические особенности. Сообщение 1. Фациальные группы осадочных руд, их литология и генезис. Литология и полезные ископаемые 6, 503–531.

Шнюков, Е.Ф., Науменко, П.И., Кутний, В.А., Соболевский, Ю.В., 1976. О рудоносности юго-востока Керченского полуострова. Геологический журнал 36, 48–58.

Яницкий, А.Л., 1960. Олигоценовые оолитовые железные руды Северного Тургая и их генезис. АН СССР, Москва.