

УДК 553.31:553.32

DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-4-6

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ФОСФОРА В ООЛИТОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ МАРСЯТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

Е.В. Белогуб¹, К.А. Новоселов¹, А.И. Брусницын², М.А. Рассомахин¹, В.Н. Бочаров²

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, *г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; belogub@mineralogy.ru*

²Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, 199034 Россия

Статья поступила в редакцию 10.10.2024 г., после доработки 13.11.2024 г., принята к печати 15.11.2024 г.

Аннотация. В оолитовых железняках, подстилающих оксидно-карбонатные марганцевые руды Марсятского месторождения (Северный Урал), установлены горизонты, обогащенные фосфором. Максимальное содержание Р₂О₅ достигает 6.37 мас. % в прослое кварцевого песчаника с примесью ооидов, состоящих из оксигидроксидов Fe³⁺, и связано с развитием аутигенного фторапатита. В гидроксидножелезистых оолитовых рудах фосфор присутствует, преимущественно, в форме апатита, образующего зоны массивного и радиально-лучистого строения в ооидах и в цементе. В сидеритовых оолитовых рудах фосфаты представлены апатитом и водными силикатофосфатами алюминия и кальция, предположительно, минералом ряда крандаллит-гояцит и перхамитом, развитыми в виде радиально-лучистых агрегатов, подчеркивающих зональность карбонатных ооидов, и распространенных в цементе. Также фосфор входит в состав аутигенного рабдофаноподобного минерала, заполняющего радиальные и концентрические трещины в гидроксидно-железистых ооидах. Небольшая часть фосфора связана с детритовыми монацитом и апатитом. Источником фосфора для формирования фосфатов предполагаются органические остатки, а источником катионов - морская вода и неустойчивые в условиях осадконакопления и диагенеза минералы. Формирование кристаллических фосфатов связано с диагенетическими процессами, при которых органические остатки ферментировались и замещались минеральными фазами, а минералы, метастабильные в условиях мелководного морского бассейна, разлагались и происходила десорбция элементов, захваченных оксигидроксидами Fe³⁺ из морской воды.

Ключевые слова: фосфаты, апатит, водный фосфат кальция и алюминия, перхамит, оолитовые руды железа, Северный Урал.

Финансирование. Исследования выполнены в рамках государственного задания ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН № 122 0316 00292-6. Исследования методом КР-спектроскопии выполнены при поддержке СПбГУ, шифр проекта 116234388.

Благодарности. Авторы благодарны М.Н. Маляренок и Т.В. Семеновой (ЦКП ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН) за выполнение химических анализов оолитовых руд, а также И.Г. Жукову и Е.Н. Перовой за помощь в полевых работах.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью

Вклад авторов. Е.В. Белогуб – разработка концепции, полевые и оптико-микроскопические исследования, написание рукописи; К.А. Новоселов – полевые работы; А.И. Брусницын – минералогические исследования, написание рукописи; М.А. Рассомахин – электронная микроскопия; В.Н. Бочаров – рамановская спектроскопия.

Для цитирования: Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Брусницын А.И., Рассомахин М.А., Бочаров В.Н. Минеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) Минералогия, 2024, 10(4), 126–149. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-4-6.

MINERAL FORMS OF PHOSPHORUS IN OOIDAL IRON ORES OF THE MARSYATY DEPOSIT (NORTHERN URALS)

E.V. Belogub¹, K.A. Novoselov¹, A.I. Brusnitsyn², M.A. Rassomakhin¹, V.N. Bocharov²

¹South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS,

Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; belogub@mineralogy.ru

²St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7-9-11, St. Petersburg, 199034 Russia

Received 10.10.2024, revised 13.11.2024, accepted 15.11.2024

Abstract. Horizons enriched in phosphorus are identified in ooidal ironstones underlying the oxidecarbonate manganese ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals). The maximum P_2O_5 content reaches 6.37 wt. % in a quartz sandstone interbed with ooids consisting of Fe³⁺ oxyhydroxides and is associated with authigenic fluorapatite. In iron oxyhydroxide ooidal ores, phosphorus is present mainly as apatite, which forms massive and radial zones in both the ooids and the matrix. In siderite ooidal ores, the phosphate minerals include apatite and hydrous Al and Ca silicate-phosphates, possibly a mineral of the crandallite-goyazite series and perhamite. They occur as radial aggregates emphasizing the zonation of carbonate ooids and common in the matrix. Phosphorus is also part of an authigenic rhabdophane-like mineral filling the radial and concentric cracks in iron oxyhydroxide ooids. Some phosphorus is associated with detrital monazite and apatite. Phosphorus for the formation of phosphates was most likely sourced from organic relics, whereas seawater and minerals unstable under sedimentation and diagenesis conditions were the source of cations. The formation of crystalline phosphates is associated with diagenetic processes, during which the organic relics were fermented and replaced by mineral phases, while the minerals metastable in shallow marine basin were decomposed with desorption of elements captured by Fe³⁺oxyhydroxides from seawater.

Keywords: phosphates, apatite, hydrous Ca and Al phosphates, perhamite, ooidal ironstones, Northern Urals.

Funding. This work was supported by state contract of SU FNC MG UB RAS no. 122 0316 00292-6. The Raman spectroscopic studies were supported by the St. Petersburg State University, project code 116234388.

Acknowledgments. We are grateful to M.N. Malyarenok and T.V. Semenova (Center for Collective Use of the SU FNC MG UB RAS) for chemical analyses of ooidal ores and I.G. Zhukov and E.N. Perova for help during the field works.

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest related to the manuscript

Authors contribution. E.V. Belogub – conceptualization, field and optical microscopic studies, writing the manuscript; K.A. Novoselov – field works; A.I. Brusnitsyn – mineralogical studies, writing the manuscript; M.A. Rassomakhin– electron microscopy; V.N. Bocharov – Raman spectroscopy.

For citation: Belogub E.V., Novoselov K.A., Brusnitsyn A.I., Rassomakhin M.A., Bocharov V.N. Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals). Mineralogy, 2024, 10(4), 126–149. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-4-6

ВВЕДЕНИЕ

Для гипергенных и осадочных железняков, включая оолитовые железные руды, характерно обогащение фосфором (Маккелви, 1977; Мейнард, 1985; Юдович и др., 2020, 2021). Известно, что фосфор, наряду с углеродом и азотом, является важнейшим биоэлементом, входящим в состав ДНК, РНК, аминокислот (АДФ, АТФ), фосфолипидов и клеточных мембран. В связи с этим допускается, что в осадочных породах значительная часть фосфора имеет первичную органическую природу и связана с трансформацией биогенных материалов в ходе литогенеза и последующих трансформаций (Холодов, 2003, 2014; Холодов, Недумов, 2009). Без отрицания значения биогенного концентрирования фосфора, этому элементу также приписывается роль индикатора апвеллинга в накоплении палеозойских оолитовых железных руд (Dunn et al., 2021; Matheson, Pufahl, 2021; Pufahl et al., 2020). Определение минеральных форм нахождения фосфора в рудах осадочного происхождения проливает свет на механизмы их образования. Примером таких руд могут служить оолитовые железные руды Марсятского месторождения на Северном Урале.

Полоса месторождений и проявлений марганца и оолитовых железных руд на Северном Урале простирается более, чем на 200 км. Эти проявления образуют так называемый Северо-Уральский марганценосный район, приуроченный к крайней северо-западной окраине мезокайнозойского (мелпалеогенового) Западно-Сибирского моря (Рабинович, 1971; Контарь и др., 1999). Отложение оолитовых железных и марганцевых руд происходило на шельфе на фоне циклов трансгрессии и регрессии, самые древние из которых датированы сантоном верхнего мела, а наиболее молодые – верхним палеоценом. Для более южных и восточных прибрежных участков Западно-Сибирского моря также характерно распространение оолитовых железных руд, например, месторождения Синаро-Теченское на Среднем Урале (Новоселов и др., 2018а), Бакчарское (Николаева, 1967; Рудмин, Бушманов, 2015; Rudmin et al., 2018), но значимые скопления марганца здесь не установлены.

Марсятское месторождение марганца было открыто Е.С. Федоровым в 1884 г. и практически сразу вовлечено в эксплуатацию. Позднее оно изучалось Е.Д. Стратановичем. Первую стратиграфическую колонку третичных отложений района Марсятского месторождения составил А.Л. Козлов, посетивший месторождение в 1927-1929 гг. . С 1938 г. на месторождении проводилась контрольная разведка, предоставившая основу для эксплуатации карьерами и шахтами в 1940-е гг. Месторождение было разведано Уральским геологическим управлением в 1947-1949 гг. под руководством И.А. Пантелеева (1949ф). Наиболее полное на то время описание Марсятского месторождения дано В.П. Ренгартеном (1951). Планомерные геологоразведочные работы на марганцевое оруденение в районе, включавшие также детальное палеонтологическое изучение руд, продолжались до 1963 г. и были свернуты из-за экономических причин (Рабинович, 1971). В 1990-е годы на Северном Урале, включая и район Марсятского месторождения, различными компаниями проводились локальные переоценки потенциала на марганцевые руды.

В результате проведенных работ к настоящему времени охарактеризована структурная позиция и геологическое строение Марсятского месторождения, определен возраст вмещающих толщ. Однако минералогия руд на современном уровне не изучена, условия их формирования нуждаются в уточнении, а генетическая модель – в ревизии. Фосфор, так же, как и сера, является мешающим компонентом руд железа и марганца, поэтому знания о формах его нахождения важны не только в генетическом отношении. Повышенные содержания фосфора для многих месторождений оолитовых железняков являются фактором, препятствующим их вовлечению в эксплуатацию. Тем не менее, существуют попытки экстракции фосфора из руд с использованием методов гидрометаллургии и биовыщелачивания (Wang et al., 2010; Junhui et al., 2020). Применение этих методов должно базироваться на знаниях минерального состава руд.

Целью данного исследования является характеристика фосфатов в оолитовых железняках Марсятского месторождения и оценка условий и механизмов их образования. Прикладное значение работы состоит в оценке упорности таких руд.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАРСЯТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Марсятское месторождение расположено в Свердловской области возле одноименной железнодорожной станции в 57 км к северу от г. Серов и принадлежит Северо-Уральскому марганценосному району. Месторождение приурочено к кайнозойским осадочным породам прибрежно-морского происхождения на западной окраине Западно-Сибирского моря (рис. 1а). Район месторождения сложен осадочными породами верхнего мела и палеоцена, к западу от месторождения на поверхность выходит вулканогенно-осадочная толща палеозойского возраста (рис. 1б).

Месторождение представлено двумя рудоносными горизонтами – марганцевым и железным. Верхний марганценосный горизонт мощностью от 0.4 до 1.6 м приурочен к полуночной пачке марсятской свиты нижнего палеоцена. Нижний железорудный горизонт мощностью от 0.4 до 12.0 м представлен отложениями верхнего мела. Рудные горизонты имеют пластовую форму и разделяются маломощным прослоем глауконитсодержащих кварцевых песков и глин. В основании марганценосного горизонта был описан прерывистый прослой с фосфоритовыми стяжениями, однако ни минеральный состав, ни какие-либо сведения о его структуре не приводились (Умова, 1949; Рабинович, 1971). При добыче марганцевых руд этот слой тщательно отделялся, но не использовался (Сигов, 1956, 1969). В настоящее время этот слой сохранившимися выработками не вскрыт.

Рудоносные породы образуют пологие складки с меридионально вытянутыми осями. Складчатость более резко проявлена в восточной части месторождения. Здесь рудные пласты падают на Mинеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 129 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)



Рис. 1. Положение Марсятского и других месторождений оолитовых железных руд на проекции побережья мелпалеогенового Западно-Сибирского моря (а) и геологическая карта района месторождения (б). Граница Западно-Сибирского бассейна показана на период максимального развития (Atlas..., 1995) синей линией.

1 – четвертичный аллювий; 2–4 – палеоценовые отложения: 2 – диатомиты, глины; 3 – опоки с прослоями глин; 4 – глины, аргиллиты с прослоями опок, гравелитов и глауконитовых песчаников; 5, 6 – осадочные породы мелового возраста: 5 – песчаники, пески, в том числе, глауконитовые, гравелиты, конгломераты с прослоями аргиллитов; 6 – глины с прослоями песков, оолитовых железняков, сидеритов, бокситов; 7–11 – девонская вулканогенно-осадочная толща: 7 – известняки с битуминозными прослоями, 8 – известняки; 9 – туфы, туффиты, андезибазальты с прослоями известняков и глинистых сланцев; 10 – базальтовые порфириты, туфы, туфобрекчии; 11 – базальты, андезиты, туфы, туффиты; 12 – граниты, гранодиориты; 13 – гипербазиты; 14 – Марсятское месторождение.

Fig. 1. Location of the Marsyaty and other ooidal iron deposits on projection of the Cretaceous-Paleogene West Siberian sea coast (a) and geological map of the Marsyaty area (6). The boundary of the West Siberian Basin is shown by a blue line for the period of its maximum evolution (Atlas..., 1995).

1 - Quaternary alluvium; 2-4 - Paleocene deposits: 2 - diatomites, clays; 3 - opoka with clay interbeds; 4 - clays, mudstones with opoka interbeds, gravelites and glauconite sandstones; 5, 6 - Cretaceous sedimentary rocks: 5 - sandstones, sands (including glauconite), gravelites and conglomerates with mudstone interbeds; 6 - clays with sand interbeds, ooidal ironstones, siderites, bauxites; 7-11 - Devonian volcanosedimentary sequence: 7 - limestones with bituminous interbeds; 8 - limestones; 9 - tuffs, tuffites and basaltic andesites with interbeds of limestones and shales; 10 - basaltic porphyrites, tuffs, tuff breccias; 11 - basalts, andesites, tuffs, tuffites; 12 - granites, granodiorites; 13 - ultramafic rocks; 14 - Marsyaty deposit.

восток под углом 15–40°, в то время как в западной части месторождения падение толщи более пологое западное.

По данным предшественников, в железорудном горизонте повсеместно наблюдались прослои кварцевых песков, песчаников и алевритистых глин мощностью от 0.05 до 3.5 м с забалансовыми содержаниями железа. По минеральному составу среди руд выделялись сидеритовые, гетит-шамозит-сидеритовые и гетит-гидрогетитовые разности, по структурным признакам – сплошные, оолитовые и цементационные. По содержанию железа руды отнесены к бедным. Отмечено, что при низком содержании железа (20.68–32.96 мас. %) руды характеризуются высокими содержаниями кремнезема (24.84–45.74 мас. %) и фосфора (0.47–0.80 мас. %). Запасы руды по категориям B + C₁ составляют 43 млн т, запасы C₂ – 13 млн т (Контарь и др., 1999). В настоящее время месторождение представляет собой серию затопленных карьеров (рис. 2а). Пачка оолитовых железных руд и перекрывающих ее пачка марганцевых руд обнажается в стенке искусственной горной выработки (рис. 2б). Марганцевые руды сохранились на рудном складе у железнодорожной станции.

МЕТОДЫ

Отбор проб железных руд (12 шт.) для проведения химического анализа производился сколковым способом, масса проб составляла 300–500 г. Для каждой пробы изготовлены полированные препараты, положение проб показано на рис. 26. Химический состав руд определен методами классического силикатного анализа (аналитики М.Н. Маляренок, Т.В. Семенова): SiO₂, BaO, S_{общ} – гравимеБелогуб Е.В., Новоселов К.А., Брусницын А.И., Рассомахин М.А., Бочаров В.Н. Belogub E.V., Novoselov K.A., Brusnitsyn A.I., Rassomakhin M.A., Bocharov V.N.



Рис. 2. Положение затопленных карьеров и шахты Марсятского месторождения по отношению к деревне Марсяты (а) и схема опробования толщи оолитовых железняков, обн. 90198-0 (б).

Место отбора и номера проб показаны в таблице 1. Прочие пояснения в тексте.

Fig. 2. Location of flooded open pits and a mine of the Marsyaty deposit and the setllement of Marsyaty (a) and sampling scheme of the ooidal ironstone sequence, outcrop no. 90198-0 (6).

The sampling location and sample numbers are shown in Table 1. For other explanations see text.

трическим, Al_2O_3 , FeO, Fe₂O₃, CaO, CO₂ – титриметрическим, TiO₂, P₂O₅ – фотометрическим, а также Na, K – атомно-эмиссионным, Sr, Ba – ИСП-МС в Центре коллективного пользования ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аттестат аккредитации ААС.А.00330.

Валовый минеральный состав проб оценен рентгеноструктурным методом с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000, Cu Кα-излучение с графитовым монохроматором, скорость съемки 2°/мин, напряжение 40 кВ, ток 30 мА, диапазон съемки 4-70° 2Ө. Количественные соотношения между минералами рассчитаны при помощи программного пакета SiroQuant V.4, использованы стандарты из внутренней базы данных. Полированные препараты изучены оптически при помощи поляризационного микроскопа AxioScope A.1 и электронного микроскопа VEGA3 TESCAN SBU, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭД) Oxford Instruments X-act, условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.3 нА, для количественного анализа использованы стандарты MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited», (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362).

Диагностика некоторых фосфатов подтверждена методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью КР спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800, использован Ar+ лазер с длиной волны 532 нм, мощность 50 мВ, решетка 1800 ш/мм, спектральный диапазон 200–4000 нм (РЦ «Геомодель» научного парка СПбГУ).

Согласно рекомендациям (Young, 1989, с. 19) в статье руды названы оолитовыми, а формирующие их отдельные зерна с концентрической зональностью и размером <2 мм – ооидами.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Литологический состав толщи оолитовых железняков. Строение верхней части толщи рассмотрено в сохранившихся стенках одного из заброшенных карьеров Марсятского месторождения вблизи устья шахты. В опорном обнажении субмеридионального простирания вскрыт разрез оолитовых железняков мощностью ~3 м. В разрезе сверху вниз выделяются следующие литологические разности (рис. 2): плотный несортированный средне-мелкозернистый существенно кварцевый песчаник с лимонитовым цементом и единичными зернами глауконита (0), рыхлая лимонитовая охра (0а), плотный существенно кварцевый песчаник с гетит-апатитовым цементом, единичными гетитовыми и апатит-гетитовыми ооидами и редкими бобовинами боксита (0б), рыхлый гетитовый оолитовый железняк (Ов), более плотный плитчатый гетитовый оолитовый железняк (0г), плотный сидеритовый оолитовый железняк с сидерит-шамозитовым цементом и кальцитом, развитым по треMинеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 131 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)



Рис. 3. Основные типы ооидов: а – гидроксидно-железистые; б, в – комбинированные гидроксидно-карбонатнофосфатные; г – сидеритовый.

Отраженный свет, верхний ряд – без анализатора, нижний ряд – с анализатором.

Fig. 3. Main ooids types: a – hydroxide-ferrous; δ , B – combined hydroxyde-carbonate-phosphate, Γ – siderite. Reflected light, upper row – without analyzer, lower row – with analyzer.

щинам отдельности (0д). Верхний контакт толщи железных руд в 15 м к северо-востоку от изученного обнажения перекрывается грубообломочной плохо отсортированной песчано-галечной породой с карбонатным и оксидно-марганцевым цементом, нижний контакт толщи железняков не вскрыт.

Описанный разрез в общих чертах повторяется и в других обнажениях, в которых было отобрано по три пробы, характеризующие (сверху вниз) охристые (1a, 1b) и более плотные гетитовые (2a, 2b) и сидеритовые (1c, 2c) оолитовые железные руды.

Химический состав руд характеризуется широкими вариациями содержаний основных петрогенных компонентов – SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, CO₂ и P₂O₅ (табл. 1). Содержание MgO и щелочных металлов низкое во всех литологических разностях руд. Содержания SiO₂, так же, как и щелочных металлов, максимальны в верхней части разреза, представленной песчаниками с лимонитовым цементом, и связаны с обломочной составляющей пород. Содержания P₂O₅ варьируют от ~0.4 мас. % в охристом железняке до ~6.4 мас. % в плотном песчанике с железисто-апатитовым цементом (табл. 1). Текстурно-структурные особенности руд. Оолитовые железняки состоят из округлых, овальных, отчетливо зональных ооидов размером до 1 мм, в среднем, 0.5–0.6 мм, обломков кварца, полевых шпатов, единичных глобул глауконита, детритовых зерен ильменита, анатаза, циркона, монацита (рис. 3). Соотношение ооидов и детрита варьирует от абсолютного преобладания ооидов (рис. 3а) до преобладания детрита в песчаниках в верхней части разреза и локальных участках в оолитовых рудах (рис. 3б). Количество цемента составляет 30–50 %.

Ооиды по минеральному составу и структуре можно условно разделить на три основных типа. Первый тип представлен чередованием слоев тонкозернистых хлопьевидных оксигидроксидов Fe³⁺ и их смеси со слоистыми силикатами, преимущественно, с шамозитом. В центре ооидов в качестве затравки могут быть обломки таких же ооидов, детритовые зерна различных минералов, растительные остатки (рис. 3а). Ооиды второго типа также имеют концентрически-зональное строение, но зоны образованы массивными агрегатами оксигидроксидов Fe³⁺, карбонатов, местами – карбонатов

					V							0010	0				Tabn	uųa I
					CF 7	nemical c	ompositi	on of ooili	tic ores.	r extru	g point	100. 90198	°~~				T	able I
Ň	No	SiO_2	TiO_2	Al ₂ O ₃	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ 0	P_2O_5	H ₂ O-	ШШ	CO ₂	Сумма	Sr	Ba
Π/Π	пробы							2	tac. %								T/T	
-	0	39.28	0.26	2.37	39.12	1.51	1.31	0.20	3.81	0.11	0.17	3.15	1.06	9.26	1.74	100.1	181	183
0	0a	47.94	0.29	7.59	29.89	<0.25	1.22	0.41	0.42	0.03	0.29	0.35	2.6	8.5	<0.10	99.53	81	195
m	00	39.94	0.48	1.79	27.51	1.75	0.48	0.36	10.62	0.22	0.34	6.37	0.88	7.76	1.74	96.75*	488	102
4	$0_{\rm B}$	12.66	0.32	5.39	62.55	<0.25	0.80	0.52	0.39	0.01	0.29	1.60	2.6	13.08	<0.10	100.21	1060	160
S	0Γ	18.28	0.22	5.02	59.01	<0.25	0.65	0.36	0.62	0.03	0.17	1.86	2.46	11.44	0.12	100.12	138	71,3
9	т0	29.12	0.19	3.57	41.88	>10.0	0.64	0.98	4.27	0.05	0.16	1.72	1.62	15.78	10.46	99.98	1282	195
2	la	14.14	0.21	4.40	61.22	<0.25	1.08	0.44	1.70	0.04	0.18	2.23	2.28	11.86	0.30	99.78	90.5	119
8	1b	27.22	0.21	3.72	44.64	<0.25	0.57	0.49	5.76	0.11	0.21	4.15	2.28	10.1	1.32	99.46	203	102
6	1c	32.52	0.16	2.76	41.33	<0.25	0.57	0.80	3.50	0.04	0.12	2.14	0.84	15.18	10.07	96.66	307	121
10	2a	16.28	0.24	4.51	58.01	<0.25	2.43	0.42	1.24	0.03	0.23	1.87	2.32	11.98	0.45	99.56	2599	394
11	2b	35.60	0.11	3.76	42.43	<0.25	0.94	0.37	3.20	0.07	0.19	2.69	1.90	8.90	0.39	100.16	59	212
12	2c	48.12	0.12	2.74	33.26	8.09	0.74	0.16	1.64	0.05	0.22	1.53	0.54	10.36	5.22	99.48	196	112
	Примеч Note. Tł	<i>иание.</i> Де he deficit	фицит су of total it	ymmbi B aF n analvsis	 3 связаі 3 is relate 	н с прису ed to the I	/тствием oresence	фторапат of fluorapa	ита; F н ttite: F w	е анализ as not ar	ировалс alvzed:	я; S _{oбш} <0 Stot. <0.1	.10 мас. 0 wt. %.	%, кром except f	е пробы or sample	1 - 0.1 m	nc. %. rt. %	
								•			•				•		Tabn	uya 2
				Ми	неральн	ный сост	п дүд ав	о данным	і рентге	нострук	турног	о анализ:	a (mac. '	(%			Τ	able 2
						Mineral (compositi	ion of ores	accord	ing to XI	XD data	(wt. %)						
M≙ ⊓	/п № 1	пробы	Кварц	Гетит*	сид(ерит	Другие к	сарбонаты	III	тисоми	Слюда	а+смекти	г Ми	кроклин	Апат	ит I	Ірочие*	*
- c		0	39 1	38	¢	, C	2 (родс	хрозит)				5 10		7 7	9		Рутил	
		00	4 % 7 %	28						t 6		0 y		ი ო	19		Рутил	
04		0B	s S	82	1			I		10		9 6		Следы				
5		0Γ	9	86				I		2		ŝ		6	-		I	
9		0д	25	35	3	0	2 (ka.	льцит)		-		З		Следы	4		ландаллл рхамит(11 (-
7		1a	6	85				Ι		1		4	_	Следы	2		1	
~		1b	16	58			2 (ка.	пыцит)		2		4		Следы	7		Ι	
6		1c	36	30	5	4	Следы і	кальцита		-		3		Следы	4		лицалил рхамит(1 <u>1</u>
10		2a	13	68	I	1		I		2		15		Следы	2		1	
11		2b	28	52	1			I		1		6		I	7		Ι	
17		2c	57	16		8	Следы	кальцита		I		Э		I	5		I	
чувст	Примеч вительно	иание. Зд ости 0.3–	есь и да. 0.5 мас. 9	лее, проч %.	ерк – ни	оже преда	ела обна	ружения;	* - KOJI	ичество	гетита н	зключает	pentrei	ноаморфі	HOE BELIK	эство; ** . ғозод	– на пр	еделе
	Note. H	ereinaftei	r, dash – t	below dete	sction lim	it; * – thé	amount	of goethite	: include	s X-ray a	morpho	as matter;	** – at 1	the detect	tion limit	ot 0.3–0.:	o wt. %.	

МИНЕРАЛОГИЯ/MINERALOGY 10(4) 2024

Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Брусницын А.И., Рассомахин М.А., Бочаров В.Н. Belogub E.V., Novoselov К.А., Brusnitsyn A.I., Rassomakhin М.А., Bocharov V.N.

Минеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)



Рис. 4. Апатит: а – кварцевый (Q) песчаник, сцементированный апатитом (Ap) с кристаллобластами гетита (Gt) (проба 0б); б – зональный ооид: апатит (j) вокруг растительного остатка, замещенного сидеритом (k) с родохрозитовым обрастанием (i) и гетитовым цементом; в – сферолитовые агрегаты апатита (Ap) с включениями пирита (Py), в интерстициях – гетит (Gt).

Проба 0. BSE фото.

Fig. 4. Apatite: a – quartz (Q) sandstone enclosed in apatite (Ap) with goethite (Gt) crystalloblasts (sample 0b); δ – zoned ooid: apatite (j) around plant relics replaced by siderite (k) with rhodochrosite overgrowth (i) and goethite matrix; B – spherulitic aggregates of apatite (Ap) with pyrite (Py) inclusions and interstitial goethite (Gt).

Sample 0. BSE image.

и фосфатов. Последние иногда образуют сферолитовые агрегаты (рис. 3б, в). Третий тип ооидов состоит из сидерита концентрически-зонального строения, при этом одинаковая оптическая ориентировка сидерита прослеживается через несколько зон различной окраски, что хорошо видно в поляризованном свете с анализатором (рис. 3г).

Валовый минеральный состав выделенных литологических разновидностей, по данным рентгенофазового анализа (табл. 2), имеет черты сходства - во всех пробах в том или ином количестве присутствуют кварц и слабо упорядоченный гетит. Максимальное количество кварца характерно для верхних горизонтов руд, обогащенных детритовой составляющей (пробы 0, 0а). Максимальное количество гетита ожидаемо наблюдается в оолитовых рудах, где гетит слабо упорядоченный, а рентгенограмма характеризуется высоким фоном, свидетельствующим о значительном содержании рентгеноаморфной фазы (пробы 0в, г). Наиболее резко различия проявлены в присутствии сидерита в прослоях более плотных гетитовых железняков (Об) и его преобладании в сидеритовых железняках с кальцитовым заполнением трещин (0д). В охристых и существенно гетитовых разностях сидерит отсутствует или находится в следовых количествах. В качестве второстепенного на рентгенограммах отмечен апатит в прослое плотного железняка с преобладанием гетита и повышенными содержаниями фосфора (проба Об, рис. 2). На рентгенограммах сидеритовых железняков пробы 0д присутствует слабое широкое отражение, не перекрывающееся с отражениями основных рудообразующих минералов ~5.65–5.70 Å, которое можно приписать крандаллиту или перхамиту. В незначительных количествах во всем разрезе присутствуют калиевый полевой шпат, слоистые силикаты – каолинит, слюдистые минералы (глауконит, иллит, мусковит, биотит), смектиты. Содержания рентгеноаморфной фазы специально не оценивались, но, судя по высокому фону, они значительны.

Минеральные формы фосфора в рудах представлены фосфатами. Кроме того, фосфор постоянно отмечается в виде примеси в составе лимонитовых агрегатов. Скорее всего, фосфор находится здесь в сорбированной форме, но нельзя полностью исключить и наличие субмикронных вростков фосфатов, например, вивианита. Из фосфатов наиболее распространены аутигенные апатит и силикат-фосфат алюминия и кальция, предположительно, крандаллит и/или перхамит, редко встречаются рабдофаноподобные фазы и аутигенный ксенотим. Также в рудах присутствуют детритовые монацит и ксенотим.

Апатит обнаруживается на протяжении всего разреза, но в различных количествах. В наиболее богатых фосфором слоях апатит может формировать цемент песчаника (рис. 4а), обрастать растительные остатки, замещенные гетитом или сидеритом, давая начало зональным ооидам (рис. 4б). Зоны могут быть представлены сплошным апатиБелогуб Е.В., Новоселов К.А., Брусницын А.И., Рассомахин М.А., Бочаров В.Н. Belogub E.V., Novoselov K.A., Brusnitsyn A.I., Rassomakhin M.A., Bocharov V.N.



Рис. 5. ВSE изображение и распределение элементов во фрагменте зонального ооида, состоящего из лимонита и апатита с незакономерным обогащением марганцем.

Буквами на BSE изображении показаны точки анализов из табл. 4, рамкой показан участок микрогеохимической карты. Проба 0б.

Fig. 5. BSE image and distribution of elements in fragment of zoned ooid consisting of limonite and apatite with irregular enrichment in manganese.

Letters in BSE image indicate the analytical points from Table 4 and the white square shows an area of the microgeochemical map. Sample 06.

Таблица 3

Химический состав апатита (мас. %)

Table 3

				Che	emical co	omposi	tion of a	apatite (wt. %)					
Проба	№ лаб.	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	CaO	SrO	MnO	TiO ₂	F	Cl	Сумма
0	138f	33.21	5.55	0.39	4.30	3.27	0.91	45.14	_	0.34	0.19	1.35	_	94.64
0	138j	33.06	0.80	0.46	0.87	6.09	0.92	44.40	0.90	0.48	0.11	1.28	-	89.37
06	159f	33.02	1.22	0.74	1.04	2.05	0.93	48.64	-	-	-	2.16	_	89.80
06	159i	32.40	0.56	0.73	0.63	3.25	0.90	47.59	-	0.22	-	1.94	_	88.22
0г	324c	36.22	_	_	_	3.48	-	48.28	_	0.14	_	_	0.18	89.54
0e	3231	37.21	2.03	-	0.56	0.89	0.45	51.01	-	1.38	-	2.91	—	96.47
			-	Коэф	фициент	гы в фс	рмуле,	расчет Σ	$2_{P+Si+S} =$	= 3				
Проба	№ лаб.	P	Si	S	Al	Fe	Na	Ca	Sr	Mn	Ti	F	Cl	$\Sigma_{\kappa a \tau}$
0	138f	2.48	0.49	0.03	0.45	0.31	0.16	4.27	0.00	0.03	0.01	0.38	_	5.60
0	138j	2.88	0.08	0.04	0.11	0.67	0.18	4.90	0.05	0.04	0.01	0.42	-	6.38
06	159f	2.82	0.18	-	0.06	0.09	0.08	4.89	-	0.10	-	0.82	_	6.04
06	159i	3.00	-	-	_	0.37	-	5.06	-	0.01	-	-	0.03	5.47
0г	324c	2.82	0.12	0.06	0.12	0.22	0.18	5.26	-	-	-	0.69	_	6.48
0e	3231	2.88	0.06	0.06	0.08	0.37	0.18	5.36	-	0.02	-	0.64	_	6.65

Примечание. Здесь и в табл. 5, дефицит суммы обусловлен наличием воды. *Note*. Here and in Table 5, the deficit in total is due to the presence of water.

Note. Here and in Table 5, the denot in total is due to the presence of water.

товым агрегатом или радиально-лучистыми сферолитами размером 10–30 мкм (рис. 4в). Сферолиты могут сливаться в сплошной агрегат, образующий цементационные структуры. В некоторых гетитовых ооидах тонкозернистый апатит формирует прерывистые зоны (рис. 5). В охристых гетитовых железняках апатит встречается в виде редких радиально-лучистых сростков, сходных с изображенными на рисунке 4в. Состав апатита варьирует, характеризуется присутствием фтора, редко – хлора, а также примесями железа, марганца, кремнезема, глинозема, серы, натрия, реже стронция (табл. 3) и не рассчитывается на кондиционную кристаллохимическую формулу. Количество катионов завышено по отношению к анионной части. По-видимому, Минеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 135 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)

Таблица 4

Table 4

Химический состав зонального апатит-гетитового ооида (мас. %), проба Об

№ лаб.	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	F	Сумма
159p	32.41	0.24	0.56	0.39	46.79	4.45	1.04	_	_	_	1.62	87.49
159q	31.57	0.61	0.62	0.65	45.89	5.99	0.77	_	_	_	1.94	88.04
159r	2.19	1.56	_	2.07	1.40	48.10	_	1.21	13.80	_	_	70.32
159s	4.04	2.70	_	4.42	0.67	66.69	_	_	0.67	0.42	_	79.62
159t	29.42	0.84	0.64	0.96	42.48	11.33	0.67	_	0.24	_	1.77	88.34
159u	3.64	1.23	_	2.87	1.21	57.82	_	0.72	5.24	_	_	72.73
159v	30.88	0.49	0.37	0.76	44.33	8.28	0.72	_	0.16	_	1.75	87.74

Chemical composition of zoned apatite-goethite ooid (Mac. %), sample 06

Примечание. Точки анализов соответствуют таковым на рис. 5, см. также примечание к табл. 3. Note. The analysis points correspond to those in Fig. 5, see also note to Table 3.

это связано с тонкими минеральными включениями, не разрешимыми в оптическом и электронном микроскопе. Тем не менее можно констатировать, что в основном апатит относится к существенно фтористой разновидности, редко - гидроксидной Cl-содержащей.

Сходный состав примесей имеет и апатит из зонального оксигидроксидного (лимонитового) ооида (табл. 4, рис. 5). В составе лимонита присутствует постоянная примесь Р2О5 до 3.64 мас. % и варьирующая примесь MnO до 13.80 мас. %,содержаниеМgO - до 1.21 мас. %. Типичные для апатита фтор и сера в лимоните не фиксируются.

На рентгенограмме валовых проб 0 и 0б проявлены основные характеристические отражения апатита 3.44, 2.80 и 2.77 Å. Спектры КР, полученные с локальных участков размером ~1 мкм в центре сферолита, удовлетворительно соответствуют фторапатиту из базы RRUFF с хорошо проявленной полосой v1 + v3 (PO₄)³⁻ в области ~960 см⁻¹ и характерным для апатита сложными полосами в областях 400-460, 560-620 и 1020-1080 см⁻¹ (рис. 6). Несмотря на то, что КР спектр изученного апатита плохо разрешается и представлен широкими полосами, за исключением основных валентных колебаний РО₄, в совокупности с химическим составом и данным рентгеноструктурного анализа этот фосфат надежно диагностируется как фторапатит. Наиболее интенсивная полоса v1 (CO₃) в районе ~1080-1090 см⁻¹ на спектре не проявлена, водная область ~3200-3800 см⁻¹ не разрешается. Отчетливый дублет 375 + 400, вероятно, связан с примесью гетита.

Водный силикат-фосфат Са и Al больше характерен для сидеритовых слоев, но встречается также и в гидроксидно-железистых. Он формирует зоны, состоящие из радиально-лучистых сфероли-



Рис. 6. Спектры КР апатита Марсятского месторождения (1) по сравнению с эталонным гидроксилапатитом № R100225 (2) и фторапатитом № R050529 (3) из базы данных RRUFF.

Fig. 6. Raman spectra of apatite from the Marsyaty deposit (1) compared with the reference hydroxyapatite no. R100225 (2) and fluorapatite no. R050529 (3) from the RRUFF database.

тов, в сидеритовых ооидах (рис. 7а, б). Такие же агрегаты встречаются в цементе ооидов (рис. 7в). В некоторых участках положение фосфатной зоны в разных ооидах совпадает (рис. 7а).

Практически все химические анализы этого минерала содержат существенное количество кремния и небольшие примеси железа и серы, также присутствует примесь стронция, реже – бария, в единичных случаях – калия (табл. 5). Попытка пересчета анализов на кристаллохимическую формулу минерала ряда крандаллит-гояцит (Ca,Sr) Al₃(PO₄)(PO₃OH)(OH)₆ дает дефицит в катионных



Рис. 7. Водный силикатофосфат Са и Al: а – зональное распределение в сидеритовых ооидах; б – сидеритовый (c, d) ооид с водным силикатофосфатом Са и Al (e, f) в цементе, состоящего из шамозита (g) и неоднородного сидерита (h, i); в – радиально-лучистый агрегат в гетитовом цементе.

Fig. 7. Hydrous Ca and Al silicate phosphate: a – zoned distribution in siderite ooids; δ – siderite (c, d) ooid with hydrous Ca and Al silicate phosphate (e, f) enclosed in matrix of chamosite (g) and heterogeneous siderite (h, i); B – radial aggregate in goethite matrix.

Таблица 5

		Che	emical con	npositio	n of Al an	d Ca sili	cate pho	sphate (v	vt. %)			10070 0
Проба	№ лаб.	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	CaO	SrO	BaO	Су	мма
0в	318s	30.57	4.84	1.07	34.05	1.20	_	5.91	14.57		92	.21
0в	318t	33.11	6.68	-	37.01	0.95	_	5.65	15.43	1.83	100).66
0д	325e	22.59	11.86	0.18	29.63	4.35	0.11	8.43	6.8	0.62	84	.58
0д	325f	21.84	12.74	-	29.12	4.12	-	8.35	6.69	0.62	83	.48
1c	314a	21.46	13.14	-	29.24	3.61	_	8.22	6.93	0.69	83	.28
1c	314h	25.77	6.74	1.23	31.05	2.43	0.84	3.19	14.68	-	85	.93
			Коэфо	фициент	ъ в форм	уле, расч	i ет на $\Sigma_{\rm F}$	$_{+Si+S} = 2$				
			(«кранда	аллит-го	яцит» (Са	,Sr)Al ₃ (F	$PO_4)(PO_3O_4)$	OH)(OH)	6)			
Проба	№ лаб.	Р	Si	S	Al	Fe	K	Ca	Sr	Ba	ΣΑ	ΣΒ
0в	318s	1.64	0.31	0.05	2.55	0.06	-	0.40	0.54	-	0.94	2.61
0в	318t	1.62	0.38	-	2.51	0.05	-	0.35	0.52	0.04	0.86	2.56
0д	325e	1.23	0.76	0.01	2.24	0.23	0.01	0.58	0.25	0.02	0.84	2.48
0д	325f	1.18	0.82	-	2.20	0.22	-	0.57	0.25	0.02	0.82	2.42
1c	314a	1.16	0.84	-	2.20	0.19	-	0.56	0.26	0.02	0.82	2.39
1c	314h	1.48	0.46	0.06	2.48	0.14	0.07	0.23	0.58	0.00	0.88	2.62
	Коэффиц	иенты в (формуле,	расчет н	$\Sigma_{P+Si+S} =$	= 7 («пер	хамит» (Ca ₃ Al _{7.7} Si	$_{3}P_{4}O_{23.5}(O$	H) _{14.1} ·8H	$I_2O)$	
Проба	№ лаб.	Р	Si	S	Al	Fe	K	Ca	Sr	Ba	ΣΑ	ΣΒ
0в	318s	5.75	1.07	0.18	8.91	0.22	0.00	1.41	1.88	0.00	3.28	9.13
0в	318t	5.65	1.35	0.00	8.80	0.16	0.00	1.22	1.80	0.14	3.03	8.96
0д	325e	4.30	2.67	0.03	7.86	0.82	0.03	2.03	0.89	0.05	2.95	8.67
0д	325f	4.14	2.86	0.00	7.69	0.77	0.00	2.01	0.87	0.05	2.87	8.46
1c	314a	4.06	2.94	0.00	7.71	0.68	0.00	1.97	0.90	0.06	2.87	8.38
1c	314h	5.18	1.60	0.22	8.69	0.48	0.25	0.81	2.02	0.00	3.09	9.17

Химический состав водного силикатофосфата Al и Ca (мас. %)

Table 5

позициях A и B. Пересчет на формулу перхамита $Ca_3Al_{7.7}Si_3P_4O_{23.5}(OH)_{14.1} \cdot 8H_2O$, наоборот, отличается избытком в позиции Al.

На рентгенограмме наиболее богатой этим минералом пробы 0д присутствует слабое широкое отражение ~5.7 Å, которое можно отнести как к минералу группы крандаллита, так и к перхамиту. КР

спектр, полученный со сферолитов, содержит широкие полосы, которые сложно отнести к какомулибо минеральному виду (рис. 8). С долей условности его можно представить как суперпозицию неупорядоченного гетита и фосфата, принадлежащего структурному семейству алунита. Специфический для ортофосфата в структуре этого семейства дуб-



Рис. 8. Спектры КР сферолита водного силикат-фосфата Са и Аl Марсятского месторождения (1) по сравнению с эталонными крандаллитом № R140429 (2), гояцитом № R061054(3) и гетитом № R050142.3 (4) из базы данных RRUFF.

Fig. 8. Raman spectra of spherulite of hydrous Ca and Al silicate phosphate from the Marsyaty deposit (1) compared with the reference crandallite no. R140429 (2), goyazite no. R061054 (3) and goethite no. R050142.3 (4) from the RRUFF data base.

лет ~980–1030 см⁻¹ (Frost, 2013) проявлен только в виде плеч на фоне размытой полосы неупорядоченного оксигидроксида Fe^{3+} .

По имеющимся данным отнести изученный минерал к какому-то определенному минеральному виду нельзя. Вероятно, из-за особенностей слоистой структуры перхамита, состоящей из крандаллитоподобных и алюмосиликатных слоев-блоков (Mills et al., 2006), в данном случае имеет место смесь перхамита и крандаллита. Учитывая тонкоигольчатую структуру агрегатов, также возможно наличие механических примесей оксигидроксидов железа, кремнезема и/или глинозема.

Фосфаты редких земель (РЗЭ) представлены монацитом, рабдофаном и ксенотимом. Встречаются преимущественно детритовые формы, но присутствуют также и аутигенные.

Детритовый монацит образует несколько морфологических разновидностей. Чаще всего встречается однозначно аллотигенный монацит, представленный обломками песчанистой размерности со сглаженно-угловатыми очертаниями (рис. 9а). Вероятно, обломочным также является монацит из сростка с рутилом, обогащенным Nb и Ta (мас. %: TiO₂ 97.03–92.6, FeO 1.46–3.36, Nb₂O₅ 1.31–3,24 Та₂О₅ 0.2–1,94 Σ 100–100.14, рис. 9б) и из сростка с ильменитом (мас. %: TiO₂ 52.24 FeO 42.25, MnO 5.23 Σ 99.72). Менее однозначно определяется генезис пористого монацита с неровными, извилистыми очертаниями, содержащего тонкие включения силикатов и гидроксидов железа (рис. 9в). Аутигенное происхождение имеют фосфаты РЗЭ, вероятно рабдофана, образующие тонкие выделения по зонам роста и в радиальных трещинах ооидов (рис. 9г, д), сходные выделения иногда встречаются в хлопьевидном лимоните цемента оксидно-гидроксидных ооидов (рис. 9е).

Таблица б

Table 6

Химический состав монацита (1-4) и ксенотима (5, 6) (мас. %)

Chemical composition	of monazite (1-4) :	and xenotime (5,6) (wt.	%)
		, -			,	,

№ п/п	No рис /точка	SiO	PaOc	SO ₂	CaO	FeO	La ₂ O ₂	CeoO	Pr ₂ O ₂	Nd ₂ O ₂	Sm ₂ O ₂	Gd2O2	Dv ₂ O ₂	ThO	Сумма
512 11/11	- pric./ 10 mu	5102	1 203	503	Cuo	100	Lu ₂ O ₃	00203	11203	114203	511203	04203	Dy_2O_3	11102	Cymmu
1	8a/n	0.45	28.06	-	0.67	-	14.12	27.5	2.97	11.57	1.99	2.45	-	2.92	92.71
2	8б/а	0.63	29.74	0.61	0.87	0.93	6.72	28.98	4.81	22.5	4.00	-	-	0.38	100.18
3	без рисунка	_	26.73	_	1.02	1.51	11.95	25.76	2.71	11.67	1.00	-	-	4.6	86.93
4	8в/т	0.70	27.64	-	0.39	_	6.28	26.53	4.78	19.55	3.78	2.63	0.75	0.55	93.57
№ п/п	№ рис./точка	SiO_2	P_2O_5	SO ₃	CaO	FeO	La_2O_3	Y_2O_3	Pr ₂ O ₃	Nd_2O_3	Sm_2O_3	Gd_2O_3	Dy_2O_3	$ThO_2 \\$	Сумма
5	8и/k	3.61	29.87	-	0.14	1.52	_	41.01	-	-	_	6.53	4.09	2.33	93.62
6	8и/ј	7.47	32.83	-	3.27	0.75	_	36.34	-	—	_	4.93	4.32	2.56	87.96
				Кри	асталл	охими	ческие	формул	ы, Σ _{P+S}	$s_{i+S} = 1$					

1. $(Ce_{0.42}La_{0.22}Nd_{0.17}Pr_{0.04}Sm_{0.03}Gd_{0.03}Ca_{0.03}Th_{0.03})_{0.97}((P_{0.98}Si_{0.02})_{1.00}O_4)$

2. $(Ce_{0.41}Nd_{0.31}La_{0.09}Pr_{0.07}Sm_{0.05}Ca_{0.04}Fe_{0.03})_{0.99}$ ($(P_{0.96}Si_{0.02}S_{0.01})_{1.00}O_4$)

3. $(Ce_{0.42}La_{0.19}Nd_{0.18}Fe_{0.06} Ca_{0.05}Th_{0.05} Pr_{0.04}Sm_{0.02})_{1.00} (P_{1.00}O_4)$

 $4. (Ce_{0.40}Nd_{0.29}La_{0.10}Pr_{0.07}Sm_{0.05}Gd_{0.04}Ca_{0.02}Dy_{0.01}Th_{0.01})_{0.98}((P_{0.97}Si_{0.03})_{1.00}O_4)$

5. $(Y_{0.76}Gd_{0.06}Dy_{0.05}Fe_{0.04}Er_{0.03}Ca_{0.01})_{0.95}((P_{0.87}Si_{0.13})_{1.00}O_4)$

6. $(Y_{0.55}Gd_{0.06}Dy_{0.04}Fe_{0.02}Er_{0.02}Ca_{0.10})_{0.79}((P_{0.79}Si_{0.21})_{1.00}O_4)$

Примечание. Монацит: ан. 2 - из сростка с Nb-Ta содержащим рутилом, ан. 3 - из сростка с ильменитом. *Note*. Monazite: an. 2 - from an intergrowth with Nb-Ta bearing rutile, an. 3 - from an intergrowth with ilmenite.

Состав монацита варьирует по соотношению РЗЭ и содержаниям примесей. Обломочный монацит – Nd-La-Ce или La-Nd-Ce, иногда с существенной примесью Th (табл. 6). Состав аутигенного монацита/рабдофана определить не удалось ввиду очень мелкого размера выделений. На ЭД спектрах на линии минералообразующих Р, РЗЭ и, возможно, Ca накладываются линии матричных элементов – Fe, Si, Al (рис. 9ж). В спектрах, полученных с наиболее крупных выделений, также присутствуют линии S (рис. 9е).

Ксенотим встречается редко, обычно в виде мелких угловатых обломков. Найдено одно зерно циркона с включением ксенотима и прерывистой каймой фосфата Y с примесью Gd, Dy, Th и Ca мощностью около 2 мкм (рис. 9и). Аналитическая сумма и катионная позиция в кристаллохимической формуле минерала из каймы дефицитна, однако его условно можно отнести к ксенотиму (табл. 6), а форма выделения позволяет предположить аутигенное происхождение.

Примесь фосфора в тонкозернистых агрегатах «лимонита» (оксигидроксидов Fe³⁺) практически повсеместна (табл. 7). В пределах одного ооида, за исключением титаномагнетитовой «затравки» в центре (рис. 10а, табл. 7, ан 1), содержания фосфора близки (табл. 7, ан. 2-5). Однако, в целом, в оксидно-гидроксидных ооидах содержание Р изменяется в достаточно широких пределах и может достигать 2.89 мас. % в зоне ооида с повышенными концентрациями РЗЭ (табл. 7, ан. 8, рис. 9г). Тонкозернистые смеси «лимонита», состоящие из оксигидроксидов Fe³⁺ и слоистых силикатов, близких к шамозиту (рис. 10б) также обогащены фосфором (табл. 7, ан. 20). При этом в обломочных хлоритах фосфор на уровне чувствительности ЭДА отсутствует (рис. 10в, табл. 7, ан. 27). Редко встречающиеся в железных рудах участки оксигидроксидов Мп содержат до 0.21 мас. % P₂O₅ (табл. 7, ан. 18, 19).

В бокситовой бобовине (рис. 10г), обнаруженной среди детритового материала в прослое песчаника среди оолитовых руд (см. положение пробы 0б на рис. 2), в оксигидроксидах Al зафиксирована примесь до 0.41% P₂O₅ (табл. 7, ан. 28, 29). В каолините примесь фосфора отсутствует (табл. 7, ан. 30). В трещине в бобовине, заполненной тонкой смесью оксигидроксидов Fe и Mn и слоистых силикатов (рис. 10д, е) содержание P₂O₅ достигает 2.03 мас. % (табл. 7, ан. 31).

ОБСУЖДЕНИЕ

Общие тенденции накопления фосфора в оолитовых рудах. Приведенные аналитические данные и обобщения предшественников (Рабинович, 1971; Контарь и др., 1999) указывают на повышенные концентрации фосфора как в оолитовых железных рудах, так и во всех породах мел-палеоценового разреза Северо-Уральского марганценосного бассейна. Применительно к Зауралью ранее отмечена неравномерная фосфоритоносность меловых и палеогеновых отложений Западно-Сибирского бассейна (Сигов, 1969; Шуб и др., 1972ф), хотя практическая значимость фосфоритов указана в единичных случаях (например, Мысовской балластный карьер в Махневском районе Свердловской обл.). Содержания фосфора в изученном разрезе (0.35-6.37 мас.% P₂O₅) на 1-3 порядка превышают кларковые для осадочных пород (0.11-0.18 мас. % Р₂О₅; Ронов и др., 1990), что, в целом, характерно для железных руд осадочного происхождения. Высокими содержаниями фосфора характеризуются также оолитовые руды месторождения Бакчар, приуроченного к юго-восточной окраине Западно-Сибирского моря (Rudmin et al., 2020). На этом месторождении максимальные содержания P₂O₅ достигают 15.00 мас. % при среднем содержании 2.22 мас. %. В керченских оолитовых рудах содержания Р₂О₅ в оксидно-гидроксидных разновидностях достигают 3.39 мас. %, а в карбонатных – 4.09 мас. % (Sokol et al., 2020). Наблюдаемые тенденции соответствуют общим тенденциям фосфоронакопления в мелководных осадках путем соосаждения с железом или кальцием на геохимическом барьере «река-море» или специфических окислительно-восстановительных барьерах, реализованных на шельфе (Юдович и др., 2020).

Анализ корреляционных связей между химическими элементами показывает, что фосфор значимо коррелирует только с кальцием и натрием и имеет слабую негативную корреляцию с алюминием (рис. 11, табл. 8). В отличие от фоновых, менее железистых осадков, для которых характерна положительная корреляция P_2O_5 —Fe₂O₃ (Юдович и др., 2020 и ссылки в монографии), в изученном нами разрезе такая корреляция отсутствует. Это можно объяснить тем, что железо здесь является главным элементом, а также тем, что в пределах разреза его форма меняется от существенно гидроксидной для Fe³⁺ до карбонатной для Fe²⁺, соответственно, механизмы осаждения Р могут различаться.

Минеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 139 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)



Рис. 9. Монацит: а, б – детритовый: а – обломок (точка n) в лимонитовом (Lim) цементе среди детритовых апатита (Ap) и кварца (Q); б – монацит-рабдофан (a) в сростке с Nb-содержащим рутилом (b, c) в гидроксидно-железистом (d) и апатитовом цементе (f); в – монацит (m) с включениями силикатных минералов и гидроксидов Fe в шамозит-оксигидроксилном цементе; г – аутигенный монацит-рабдофан в зональном ооиде (светлые точки); д – деталь рис. г, монацитрабдофан (o, p) в оксигидроксидах железа; е – монацит (g) в хлопьевидных оксигидроксидах железа между ооидами, заполненном хлопьевидным шамозитомм; ж, з – ЭД спектры точек о (рис. д) и g (рис. е); и – ксенотим детритовый (k – включение в цирконе, Zr) и аутигенный (j – кайма на детритовом цирконе).

Fig. 9. Monazite: a, $6 - \text{detrital: a} - \text{fragment (point n) in limonite (Lim) among detrital apatite (Ap) and quartz (Q); <math>6 - \text{monazite-rhabdophane (a) intergrown with Nb-bearing rutile (b, c) in iron hydroxide (d) and apatite matrix (f); B - monazite (m) with inclusions of silicate minerals and Fe hydroxides in chamosite-oxyhydroxyl matrix; <math>r - \text{authigenic monazite-rhabdophane}$ in zoned ooid (light points); $\alpha - \text{detail of Fig. r, monazite-rhabdophane (o, p) in iron oxyhydroxides; e - monazite (g) in flake iron oxyhydroxides between the ooids filled with flake chamosite; <math>\varkappa$, 3 - ED spectra of points o (Fig. α) and g (Fig. e); $\alpha - \text{detrital}$ (k - inclusion in zircon, Zr) and authigenic (j - rim on detrital zircon) xenotime.

Таблица 7

Химический состав обломочного титаномагнетита (1), тонкозернистых минеральных смесей: оксигидроксидов Fe³⁺ (2–17), оксигидроксидов Mn (18, 19), смесей шамозита и оксигидроксидов Fe³⁺ (21–26), хлорита (27), оксигидроксидов Al (28, 29), каолинита (30) и лимонита из трещины в боксите (31, 32) (мас. %) Table 7

Chemical composition of detrital titanomagnetite (1), fine-grained mineral mixtures: Fe³⁺ oxyhydroxides (2–16), Mn oxyhydroxides (18, 19), mixtures of chamosite and Fe³⁺ oxyhydroxides (21–26), chlorite (27), Al oxyhydroxides (28, 29), kaolinite (30) and limonite from fracture in bauxite (31, 32) (wt. %)

№ п/п	Проба	№ точки	FeO	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Сумма*
1	0в	318a	87.76	-	-	_	-	-	-	_	-	5.48	93.24
2	0в	318b	68.34	-	_	5.97	1.85	2.79	_	_	0.10	_	79.06
3	0в	318c	69.46	-	-	5.66	1.72	2.53	_	_	0.14	-	79.51
4	0в	318d	65.72	0.48	0.40	7.17	3.31	2.40	0.48	_	0.2	0.23	80.38
5	0в	318e	69.99	0.64	0.29	0.68	2.73	0.78	_	_	0.24	-	75.34
6	0д	325b	75.17	0.24	-	_	1.58	0.52	_	_	0.25	_	77.76
7	0в	3180	71.87	-	_	2.38	1.57	2.56	_	_	_	_	78.38
8	0в	318p	70.85	0.17	_	4.26	1.32	2.89	_	_	0.14	_	79.64
9	0б	159h	63.36	1.55	0.28	0.22	2.5	1.58	-	_	0.63	-	70.13
10	0	138d	59.63	0.29	-	_	0.17	0.57	-	_	0.36	-	61.04
11	0	138d	59.63	0.29	-	_	0.17	0.57	-	_	0.36	-	61.04
12	0	138k	59.51	0.53	-	3.93	1.17	1.30	0.21	_	0.89	1.14	68.69
13	0д	325d	56.96	0.60	1.61	0.90	2.06	0.67	-	_	4.26	-	67.05
14	0д	325h	55.49	2.55	-	0.68	1.06		-	—	0.25	-	60.05
15	0e	323c	55.05	10.17	0.36	0.21	4.96	0.31	-	—	1.13	-	72.72
16	0д	325c	51.34	0.31	1.37	0.63	0.64	1.10	-	—	5.71	-	61.10
17	0e	323m	43.09	15.82	1.07	1.86	5.42	2.17	_	0.22	2.58	-	72.21
18	0	138i	2.20	50.86	0.30	0.38	0.90	0.13	-	—	0.83	-	55.59
19	0e	323f	1.66	58.68	0.58	_	0.16	0.21	-	0.70	4.80	-	66.79
20	0в	318h	17.35	6.15	0.99	16.33	42.96	1.20	0.20	0.87	1.76	0.21	88.00
21	0в	318i	32.43	-	1.36	20.83	31.88	0.41	-	0.59	0.54	-	88.04
22	0в	318j	49.92	8.16	0.42	6.97	15.05	0.82	0.47	—	0.47	-	82.29
23	0г	324d	28.90	0.23	0.78	11.27	19.33	1.03	-	0.16	1.31	0.24	63.24
24	0д	325g	37.89	-	1.01	17.82	28.95	-	0.49	0.10	1.06	-	87.41
25	0г	324d	28.90	0.23	0.78	11.27	19.33	1.03	-	0.16	1.31	0.24	63.24
26	0	138g	45.80	0.31	0.71	7.27	15.29	1.63	0.49	—	0.78	0.34	72.75
27	0г	324b	28.10	-	12.88	21.70	23.98	-	-	_	0.28	-	86.94
28	0б	159a	1.36	-	-	53.10	6.04	0.46	0.41	—	_	-	61.38
29	0б	159b	0.97	3.67	-	51.99	4.07	0.31	0.3	0.39	-	-	61.69
30	0б	159c	3.90	-	-	35.72	44.60	-	-	—	-	-	84.21
31	0b	159d	33.60	3.07	0.35	14.01	4.62	2.03	0.52	—	0.94	_	59.13
32	0б	159e	4.05	44.88	0.86	4.47	1.19	0.21	0.28	0.44	5.01	_	62.22

Примечание. 1-5 - зональный ооид от центра к периферии; прочерк - ниже предела обнаружения; пробы дополнительно содержат (мас. %): 15 - ZnO 0.53; 24 - Cl 0.09; 27 - Cr₂O₃ 0.13; 32 - NiO 0.83; * - дефицит суммы связан с наличием воды и вероятным присутствием субмикронных вростков карбонатов.

Note. 1-5 - zoned ooid from center to periphery; dash - below detection limit; samples additionally contains (wt. %): 15 - ZnO 0.53; 24 - Cl 0.09; $27 - Cr_2O_3 0.13$; 32 - NiO 0.83; * - the deficit in total is due to the presence of water and possible presence of microscopic inclusions of carbonates.

Для высокофосфорных керченских оолитовых руд также наблюдается слабая позитивная корреляция P_2O_5 -Na₂O r = 0.48 (рассчитано по анализам, приведенным в Sokol et al., 2020, n = 21), для Бакчарского месторождения оолитовых железняков положительная корреляция наблюдается в паре P2O5-CaO при слабой связи фосфора с натрием и калием, которые интерпретированы как отражение терригенно-глинистой составляющей руд (Асочакова, 2013).

Возможность соосаждения фосфора и кальция в морской обстановке в виде апатита, обогащенного примесями (франколита и даллита, карбонат-фторапатита и карбонат-гидроксилапатита, соответственно), доказана. Наиболее значимым для инициации процесса формирования кристаллического апатита является фтор, а в карбонатной среде активность производных угольной кислоты и pH раствора, влияющие на устойчивость карбонат-апаМинеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 141 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)



Рис. 10. Аутигенные образования, состоящие из тонкозернистых минеральных агрегатов: а – «лимонитовый» ооид; б – агрегат оксигидроксидов Fe³⁺ (светлое) и шамозита (точка h); в – обломочный хлорит (точка b) в лимонитовом цементе; г – бобовина боксита (отмечены участки детализации рис. д и е): д – бёмит (точка a), диаспор (точка b) и каолинит (точка c) в боксите; е – трещина, заполненная тонкозернистой Р-содержащей смесью оксигидроксидов Fe и Mn и слоистых силикатов, Q – кварц.

Fig. 10. Authigenic fine-grained mineral aggregates: a – "limonite" ooid; 6 – aggregate of Fe³⁺ oxyhydroxides (light) and chamosite (point h); B – detrital chlorite (point b) in limonite; r – bauxite bean (areas of detailed study in Figs. d and f are marked): π – böhmite (point a), diaspore (point b) and kaolinite (point c) in bauxite; e – fracture filled with P-containing fine-grained mixture of Fe and Mn oxyhydroxides and layered silicates, Q –guartz.



Puc. 11. Бинарные диаграммы, характеризующие особенности химического состава оолитовых железных руд. *Fig. 11.* Binary plots characterizing the features of chemical composition of the ooidal iron ores.

Таблица 8

Table 8

Коэффициенты парной корреляции петрогенных оксидов (n = 12)

				0011				inger en)				
	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O-	ППП	P ₂ O ₅	S	CO ₂
SiO ₂	-0.01	-0.22	-0.95	0.54	-0.22	-0.28	0.30	0.39	0.17	-0.60	-0.50	0.10	0.23	0.24
TiO ₂		0.00	-0.16	-0.19	-0.03	-0.12	0.49	0.57	0.77	0.06	-0.35	0.53	0.08	-0.34
Al ₂ O ₃			0.31	-0.39	0.29	0.04	-0.69	-0.64	0.24	0.84	-0.01	-0.68	-0.32	-0.44
Fe ₂ O ₃				-0.42	0.30	0.12	-0.54	-0.57	-0.25	0.63	0.45	-0.30	-0.15	-0.31
FeO					-0.15	-0.50	0.02	0.13	0.12	-0.64	-0.23	0.00	0.07	0.18
MnO						-0.25	-0.41	-0.30	0.05	0.31	-0.08	-0.31	0.21	-0.37
MgO							0.09	-0.24	-0.34	0.08	0.80	-0.16	-0.36	0.69
CaO								0.94	0.25	-0.51	-0.28	0.92	0.08	0.20
Na ₂ O									0.38	-0.48	-0.56	0.94	0.24	-0.06
K ₂ O										0.17	-0.56	0.29	-0.22	-0.50
H ₂ O-											0.02	-0.38	-0.30	-0.60
ППП												-0.41	-0.24	0.68
P_2O_5													0.14	-0.10
S														-0.08

Correlation coefficients of major oxides (n = 12)

Примечание. n - количество анализов; жирным выделены коэффициенты, значимые с вероятностью 99 %.

Note. n - number of analyses; coefficients with probability of 99 % are typed in bold.

тита (Юдович и др., 2020 и ссылки в работе). Подтверждением влияния углекислоты на образование кристаллического карбонат-апатита служат результаты экспериментов, показавших более высокую кристалличность карбонат-апатита, полученного из аморфного фосфата кальция при добавлении в среду аморфного карбоната кальция (Ibsen et al., 2016).

Фосфор, как и многие другие примеси, включая РЗЭ способен также соосаждаться с оксигидроксидами Fe³⁺ при коагуляции коллоидных растворов, несомых речными водами при их взаимодействии с морской водой (Гордеев, 1983; Leybourne et al., 2006; Юдович и др., 2020 и ссылки в работе).

Минеральный состав. Апатит и водные силикатофосфаты Са и Аl в марсятских рудах образуют микросферолиты и сплошные микрозернистые массы в цементе ооидов, зоны в ооидах (рис. 4, 5, 7). Субмикронные выделения фосфатов РЗЭ приурочены к зонам и контракционным трещинам в ооидах. Все это однозначно свидетельствует об их аутигенном происхождении.

Корреляционные зависимости, в целом, соответствуют нахождению основной доли фосфора в рудах в виде собственных аутигенных фосфатов кальция. Незначительная часть фосфора связана с редкими детритовыми зернами монацита, ксенотима и апатита. Их вклад в общий баланс фосфора в породах ничтожен.

Фосфаты Са в марсятских рудах содержат много примесей, а их химический состав плохо пе-

ресчитывается на кристаллохимические формулы. Ранее нестехиометричность апатита (франколита) морского происхождения отмечалась многими исследователями (Юдович и др., 2020 и ссылки в работе). Имеются многочисленные попытки объяснить слабую окристаллизованность и нестехиометричность состава апатита осадочного и биогенного происхождения. Считается, что осадочный апатит содержит значительное количество неструктурных примесей в виде включений. Также благодаря мелкому размеру выделений с развитой поверхностью, примеси захватываются в виде адсорбированных молекул, чем и объясняются отклонения от стехиометричного состава (Альтшулер, 1977; Силаев, 1996; Батурин, 2004; Рtáček, 2016; Юдович и др., 2020). Высказывались предположения о формировании фосфатов в гелевой/коллоидной среде (Батурин, 1975, 2004). Для биогенного апатита такая возможность доказана теоретически и экспериментально (Combes et al., 2016 и ссылки в работе).

Кристаллизацию фосфата кальция в неравновесных условиях встречной диффузии кальция и фосфат-иона в гелевой среде изучал В.И. Ракин (2005, 2006). Этими экспериментами показано, что первичной фазой в данных условиях является аморфный фосфат кальция, который затем перекристаллизуется в брушит, октакальцийфосфат или гидроксиапатит в зависимости от локальных условий. Различные фосфаты кальция образовывали сферокристаллы. Образование сферолитов объясМинеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 143 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)



Puc. 12. Сферолиты апатита (Ap) (a, б) и силикат-фосфата Ca и Al (CP) (в): a – выращенные при t = 25 °C и pH = 9 в геле агара (Eltantawy et al., 2021), б, в – в рудах Марсятского месторождения: 6 - в гетит-шамозитовом цементе (Gt), проба 0; в – в сростке с гетитом, проба 0д.

Fig. 12. Spherulites of apatite (Ap) (a, δ) and Ca and Al silicate phosphate (CP) (B): a – grown at t = 25 °C and pH = 9 in agar gel (Eltantawy et al., 2021); δ , B – in ores of the Marsyaty deposit: δ – in goethite-chamosite matrix (Gt), sample 0; B – intergrown with goethite, sample 0 α .

нялось достижением максимальных пересыщений и скоростей роста в области наибольших градиентов концентраций. Также микросферолиты гидроксиапатита были получены путем синтеза в геле агара при t = 25 °C и pH = 9. В эксперименте раствор NaHPO₄ смешивался с агаром, а после желирования гель приводился в контакт с раствором CaCl₂ при фиксированной температуре. Формирование гидроксиапатита начиналось уже через несколько часов, а полученные макроструктуры отвечали периодичному строению колец Лизеганга (Eltantawy et al., 2021). Наличие в изученных образцах ооидов с периодичным распределением зон фосфатов сферолитового строения согласуется с моделью их роста в коллоидной среде, сформулированной на основе перечисленных экспериментов (рис. 12). Сферолитовые агрегаты апатита, ассоциирующие с пленками органического вещества, описаны в четвертичных осадках Денисовой пещеры в качестве продуктов литификации гуано летучих мышей (Sokol et al., 2022).

Условия кристаллизации апатита в изученных рудах можно оценить как близнейтральные, основываясь на экспериментальных и расчетных работах, показавших, что в нейтральных и щелочных водных растворах апатит является наименее растворимым фосфатом Са (Корбридж, 1982; Minh et al., 2013; Ptáček, 2016). Чередование слоев с преобладанием апатита и силикофосфатов Са и Al в вертикальном разрезе, по-видимому, связано с колебаниями pH–Eh, на что также указывает чередование карбонатных и оксигидроксидных руд. Подобные закономерности были ранее описаны в разрезе оолитовых железняков месторождений Камыш-Бурун (Sokol et al., 2020) и Бакчар (Рудмин, Бушманов, 2015).

Формирование аутигенных фосфатов РЗЭ в ооидах, вероятно, происходило в результате десорбции, основными причинами которой являются: 1) изменение концентрации сорбата в растворе, которое может быть связано, в том числе, с удалением сорбата из-за кристаллизации собственных минеральных фаз в результате изменения pH–Eh среды; 2) перекристаллизация, при которой уменьшается площадь поверхности; 3) изменение минеральной формы сорбента, в нашем случае – переход от рентгеноаморфного оксигидроксида Fe³⁺ в кристаллический гетит. В марсятских рудах реализуются все перечисленные механизмы, но главную роль играет, вероятно, первый.

По сравнению с другими месторождениями оолитовых руд, набор минеральных форм фосфора в марсятских оолитовых железняках имеет ряд особенностей. Прежде всего, это присутствие фосфатов и силикато-фосфатов Са и Al – крандалита и перхамита. Фосфаты алюминия структурного семейства алунита (флоренсит и др.) характерны для морских осадков (Rasmussen et al., 1998), но в оолитовых рудах железа они встречаются редко. Так, список аутигенных фосфатов, установленных в оолитовых железняках Бакчарского месторождения включает вивианит, керченит, франколит, коллофан, коллинсит, апатит, монацит-рабдофан (Асочакова, 2013; Рудмин, Бушманов, 2015 Rudmin



Рис. 13. а – органический остаток в центре сидеритового ооида (Sid), в цементе – многочисленные сферолиты силикат-фосфата Са и Al (CP) (Q – кварц; Gt – оксигидроксиды Fe³⁺); б – обломок, состоящий из тонкозернистого агрегата апатита, оксигидроксидов Fe³⁺ и слоистых силикатов (LS); в – деталь рис. б.

Fig. 13. a – organic relic in the center of siderite ooid (Sid) with numerous spherulites of Ca and Al silicate phosphate (CP) in matrix (Q – quartz; Gt – Fe^{3+} oxyhydroxides); δ – fragment consisting of fine-grained aggregate of apatite (Ap), Fe^{3+} oxyhydroxides and layered silicates (LS); B – detail of Fig. δ .

et al., 2020), в керченских рудах описаны анапаит, вивианит, метавивианит и значительно более редкие сантабарбараит, месселит, фаирфилдит, Fe³⁺содержащий гояцит, Ca-содержащий сванбергит и Pb-содержащий вудхаузит, Sr-Ba-содержащий гинсдаллит (Chukanov, 2005), фосфаты РЗЭ ряда тристрамит-рабдофан (Sokol et al., 2020). Таким образом, обогащенность руд силикато-фосфатами кальция и алюминия является интересной особенностью Марсятского месторождения. В других месторождениях этого генетического типа минералы структурного семейства алунита описаны в качестве редких или отсутствуют.

Перхамит в большинстве случаев описан для кор выветривания по карбонатитам и в поздних минеральных ассоциациях различных жил (Dunn, Appleman, 1977; www. mindat.org). Вероятно, обогащение фосфатами и силикато-фосфатами Са и Al связано с активностью Al. Так, экспериментальными работами показано, что поля устойчивости гидроксиапатита и крандаллита больше зависят от активности растворенного Al, чем от концентраций фосфора и кальция. Образование крандаллита происходит в близнейтральной слабокислой среде при pH = 6-7 и достаточно низких активностях HPO₄²⁻ <10⁻³ при относительно высокой активности Al(OH)₄⁻ (10⁻⁶-10⁻⁸), в то время, как гидроксилапатит требует более щелочных условий (Nriagu, 1976; Karkanas et al., 2000). Находки бокситовых бобовин в изученной толще можно считать подтверждением достаточно высокой активности растворенных комплексов алюминия.

Источники фосфора. Фосфор является важнейшим биогенным элементом, хотя источником фосфора в биосфере могли быть только горные породы. После отмирания живых организмов фосфор поступает в гидросферу. В речных водах содержание фосфора достигает 40 мкг/л, при этом большая часть речного стока фосфора ассоциирована с глинистой фракцией с P_2O_5 . Более 90 % речного стока осаждается на границе река/море в эстуариях. При увеличении солености и рН происходит флокуляция (коагуляция коллоидной взвеси), в результате чего образуются железогуматные сгустки, часто слипающиеся с минералами и соосаждающиеся со многими микроэлементами (Гордеев, 1983).

В нашем случае оолитовые руды образовались в прибрежной зоне и на мелководном шельфе. Верхнемеловой-нижнепалеоценовый регрессивнотрансгрессивный цикл Западно-Сибирского моря в его западной части сопровождался значительным стоком с Уральских гор, несущим фосфор, связанный с влекомой взвесью, состоящей из неорганических глинистых частичек и органических остатков, а также растворенными органическими и минеральными соединениями. В марсятских оолитовых рудах обнаруживается множество органических остатков, часто сохраняющих клеточные структуры и иногда образующие ядра оолитов (рис. 13а). На границе с морской водой коллоидная взвесь коагулирует. В оолитовых рудах широко распространены тонкозернистые хлопьевидные структуры, типичные для процесса коагуляции (рис. 13б, в). В их составе часто обнаруживаются повышенные концентрации фосфора вплоть до образования тонких агрегатов, состоящих из оксигидроксидов Fe³⁺, алю-мосиликатов железа и фосфатов кальция (рис. 13в).

Поскольку повышенные концентрации фосфора характерны не только для гидроксидножелезистых слоев, но и карбонатных, следует отметить, что соосаждение фосфора с карбонатами зафиксировано и в современных обстановках. Сидеритовые конкреции и сферолитовые агрегаты описаны в грязевых отложениях приливной зоны в дельте р. Демерара, впадающей в Гвианский залив (Новоселов и др., 2018б), Панамского залива (Pedersen, Price, 1982), залива Лох-Файн в Шотландии (Calvert, Price, 1970), впадины Готланд, Балтийское море (Burke, Kemp, 2002). В этих микроконкрециях часто присутствуют неструктурные примеси фосфора, серы, кремнезема и глинозема, накопление которых связывается с сорбционными процессами (Гордеев, 1983; Sokol et al., 2020).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено распределение и минеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения марганца на Северном Урале, локализованного в северо-западной прибрежной зоне мел-палеогенового Западно-Сибирского моря. Установлено значительное обогащение фосфором, на 1-2 порядка превышающее кларковые значения для земной коры как гидроксидно-железистых, так и сидеритовых руд. Основными аутигенными минеральными формами фосфора, вносящими решающий вклад в баланс фосфора, является фтор(гидрокси)апатит и силикато-фосфаты и фосфаты Са и Аl, предположительно, представленные перхамитом и минералами ряда крандаллит-гояцит. Существенное количество фосфора концентрируется в составе оксигидроксидов Fe³⁺ в виде примеси. Значительно меньшую роль играют аутигенные фосфаты РЗЭ и детритовые формы монацита и апатита. В качестве источника фосфора предполагаются органические остатки, многочисленные реликты которых встречаются в виде затравок ооидов, а также материал взвеси, влекомой реками, впадавшими в мел-палеогеновое Западно-Сибирское море.

ЛИТЕРАТУРА

Альтшулер З.С. (1977) Выветривание месторождений фосфатов – аспекты геохимии и среды / Фосфор в окружающей среде. М., Мир, 47–116. Асочакова Е.М. (2013) Минералого-геохимические особенности железонакопления в мел-палеогеновых толщах Западной Сибири на примере Бакчарского месторождения. Дисс. на соиск. степ. канд. геол-мин. наук. Томск, ТГУ, 193 с.

Батурин Г.Н. (1975) О химическом составе океанских фосфоритов.Труды ГИГХС, Вещественный состав фосфоритных руд. Москва, 30, 90–96.

Батурин Г.Н. (2004) Фосфатонакопление в океане. М., Наука, 464 с.

Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М., Наука, 1983, 160 с.

Контарь Е.С., Савельева К.П., Сурганов А.В., Алешин Б.М., Шишкин М.А., Герасимов Н.Н., Костромин Д.А., Папулова О.Б., Сергеева В.В. (1999) Марганцевые месторождения Урала. Екатеринбург, ОАО «Уральская геологосъемочная экспедиция», 120 с.

Корбридж Д. (1982) Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. М., Мир, 680 с.

Маккелви В.Е. (1977) Распространенность и распределение фосфора в литосфере / Фосфор в окружающей среде. М., Мир, 24–46.

Мейнард Дж. (1985) Геохимия осадочных рудных месторождений. М., Мир, 360 с.

Николаева И.В. (1967) Бакчарское месторождение оолитовых руд. Новосибирск, Наука, 134 с.

Новоселов К.А. Белогуб Е.В., Котляров В.А., Филиппова К.А., Садыков С.А. (2018а) Минералогические и геохимические особенности оолитовых железняков Синаро-Теченского месторождения (Курганская обл., Россия). Геология рудных месторождений, 60(3), 301–314. https://doi.org/10.7868/S001677701803005X.

Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Паленова Е.Е., Блинов И.А. (2018б) Минеральный состав осадков приливной зоны побережья Гайаны (Южная Америка). *Минералогия*, 4(2), 55–61.

Пантелеев И.А. и др. (1949ф) Марсятское месторождение железных и марганцевых руд, Урал, Серовский, Свердловская область (инв. № 21462).

Рабинович С.Д. (1971) Северо-Уральский марганцеворудный бассейн. М., Недра, 261 с.

Ракин В.И. (2005) Неравновесный синтез оксалатов и фосфатов кальция. Образование и трансформация кристаллических фаз. Сыктывкар, Геопринт, 36 с.

Ракин В.И. (2006) Неравновесная кристаллизация фосфатов кальция в диффузионных условиях / Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар, Геопринт, 83–95.

Ренгартен В.П. (1951) Стратиграфия меловых и третичных отложений Восточного Приуралья. *Труды* ИГН АН СССР, геологическая серия, 133(54), 136 с.

Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. (1990) Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М., Наука, 1990, 184 с.

Рудмин М.А., Бушманов А.И. (2015) Редкоземельные фосфаты в осадочных железных рудах Бакчарского рудопроявления. Современные проблемы науки и образования, 1(1) http://www.science-education.ru/ru/article/ view?id=18011

Сигов А.П. (1956) О генезисе третичных оолитовых железных руд Зауралья. *Труды Горно-геологического* института, 24(3), 172–177.

Сигов А.П. (1969) Металлогения мезозоя и кайнозоя Урала. М., Недра, 296 с.

Силаев В.И. (1996) Минералогия фосфатоносных кор выветривания Полярного Урала. СПб, Наука, 136 с.

Умова Л.А. (1949) Петрографическое изучение меловых и палеогеновых отложений вмещающих железные и марганцевые руды на Северном Урале (Марсятское месторождение). Свердловск: Уральское геологическое управление по поискам и разведке металлов. 136 с.

Холодов В.Н. (2003) Геохимия фосфора и происхождение фосфоритов. Сообщение 1. Роль терригенного материала в гипергенной геохимии фосфора. *Литология* и полезные ископаемые, 4, 370–390.

Холодов В.Н. (2014) Геохимические проблемы поведения фосфора – основа биогенной гипотезы фосфоритообразования. *Литология и полезные ископаемые*, 3, 228–249. https://doi.org/10.7868/S0024497X14030057.

Холодов В.Н., Недумов Р.И. (2009) Об ассоциации марганцеворудных и фосфоритоносных фаций в осадочных толщах. Сообщение 1. Сонахождения и парагенезы фосфора и марганца в мезозойско-кайнозойских и верхнепалеозойских отложениях. *Литология и полезные ископаемые*, 1, 3–22.

Шуб И.З., Морозов В.Н., Синицких Е.С., Гагин С.И., Поваренкин В.С. (1972ф) Отчет Миасского отряда по проведению геоморфологических и поисковосъемочных работ в пределах Родничковской и Субутакской депрессии в 1970–72 гг. Свердловск, УГУ, Уральская КСЭ, 375 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2020) Геохимия фосфора. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 512 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Рыбина Н.В. (2021) Основные эмпирические закономерности геохимии фосфора в гипергенезе. *Литосфера*, **21**(2), 139–157. https:// doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-2-139-157.

Atlas of paleotectonic and paleogeological-landscape maps of hydrocarbon provinces of Siberia (1995) Geneva, Petroconsultants International energy services, ed. V.S. Surkov.

Burke I., Kemp A. (2002) Microfabric analysis of Mncarbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea.Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(9), 1589-1600

Calvert S.E., Price N.B. (1970) Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 29(3), 215–233. https://doi.org/10.1007/BF00373306

Chukanov N.V. (2005) Minerals of the Kerch ironore basin in Eastern Crimea. *Mineralogical Almanac*, 8. Moscow, Association Ecost, 112 p. Combes C., Cazalbou S., Rey C. (2016) Apatite biominerals. *Minerals*, 6(2), 34, 1–25. https://doi.org/10.3390/min6020034.

Dunn P., Appleman D. (1977) Perhamite, a new calcium aluminum silico-phosphate mineral and a re-examination of viséite. *Mineralogical Magazine*, 41, 437–442. https://doi.org/10.1180/minmag.1977.041.320.03

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.

Eltantawy M.M., Belokon M.A., Belogub E.V., Ledovich O.I., Skorb E.V., Ulasevich S.A. (2021) Selfassembled Liesegang rings of hydroxyapatite for cell culturing. *Advanced NanoBiomed Resources*, 1, 2000048. https://doi.org/10.1002/anbr.202000048

Frost R.L., Xi Yu., Scholz R., Tazava E (2013) Spectroscopic characterization of the phosphate mineral florencite-La - LaAl3(PO4)2(OH, H2O)6, a potential tool in the REE mineral prospection. Journal of molecular struture 1037, 198-153. DOI 10.1016/j.molstruc.2012.3.45.

Ibsen C.J.S., Chernyshov D., Birkedal H. (2016) Apatite formation from amorphous calcium phosphate and mixed amorphous calcium phosphate / amorphous calcium carbonate. *Chemistry–A European Journal*, **22**(35), 12347– 12357. https://doi.org/10.1002/chem.201601280.

Junhui X., Kai Z., Zhen W. (2020) Studying on mineralogical characteristics of a refractory highphosphorous ooidal iron ore. *SN Applied Sciences*, **2**(6). https://doi. org/10.1007/s42452-020-2871-4.

Karkanas P., Bar-Yosef O., Goldberg P., Weiner S. (2000) Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeologic record. *Journal of Archeological Sciences*, 27, 915–929. https://doi. org/10.1006/jasc.1999.0506.

Leybourne M.I., Peter J.M., Layton-Matthews D., Volesky J., Boyle D.R. (2006) Mobility and fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1097–1112. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.003.

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.

Mills S., Mumme G., Grey I., Bordet P. (2006) The crystal structure of perhamite. *Mineralogical Magazine*, 70(2), 201–209. https://doi.org/10.1180/0026461067020324.

Minh D.P., Tran N.D., Nzihou A., Sharrock P. (2013) Carbonate-containing apatite (CAP) synthesis under moderate conditions starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid. *Materials Science and Engineering*, 33, 2971–2980. https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.023.

Nriagu O.J. (1976) Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 13, 717–736. https://doi.org/10.1139/e76-077 Минеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 147 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)

Pedersen T.F., Price N.B. (1982) The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1), 59–68. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90290-3

Ptáček P. (2016) Apatites and their synthetic analogues – synthesis, structure, properties and applications. IntechOpen, 514 p. https://doi.org/10.5772/62212.

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.

Rasmussen B., Buick R., Taylor W.R. (1998) Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 164, 135–149. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00199-X.

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*, 134802098. https:// doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.023.

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, 11. https://doi.org/10.3390/min10010011

Sokol E., Kokh S., Kozmenko O., Nekipelova A., Rudmin M., Khvorov P., Artemyev D. (2020) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: A case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov–Black Sea iron Province). *Ore Geology Reviews*, 127, 103827. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103827

Sokol E.V., Kozlikin M.B., Kokh S.N., Nekipelova A.V., Kulik N.A., Danilovsky V.A., Khvorov P.V., Shunkov M.V. (2022). Phosphate record in Pleistocene–Holocene sediments from Denisova Cave: formation mechanisms and archaeological implications. *Minerals*, 12(5), 553, https://doi.org/10.3390/min12050553

Wang J., Shen Sh., Kang J., Li H., Guo Zh. (2010) Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater. *Process Biochemistry*, 45, 1624–1631. https:// doi.org/10.1016/j.procbio.2010.06.013

Young T.P. (1989) Phanerozoic ironstones: an introduction and review Phanerozoic ironstones / *Phanerozoic Ironstones Geological Society Special Publication* (eds. by T.P. Young and W.E.G. Taylor), 46, 9–25.

REFERENCES

Atlas of paleotectonic and paleogeological-landscape maps of hydrocarbon provinces of Siberia (1995) Geneva, Petroconsultants International energy services, ed. V.S. Surkov.

Altshuler Z.S. (1977) Weathering of phosphate deposits – aspects of geochemistry and environment. In: Fosfor v okruzhayuschey srede (*Phosphorus in the Environment*) Moscow, Mir, 47–116. (in Russian)

Asochakova E.M. (2013) Mineralogical and geochemical features of iron accumulation in the Cretaceous-Paleogene strata of Western Siberia on example of the Bakchar deposit (Candidate dissertation) Tomsk, TGU, 193 p. (in Russian)

Baturin G.N. (1975) About chemical composition of oceanic phosphorites. In: *Material Composition of Phosphorite Ores*. Moscow, Proceedings of the State Institute of Geochemistry, **30**, 90–96. (in Russian)

Baturin G.N. (2004) *Phosphate accumulation in the ocean*. Moscow, Nauka, 464 p. (in Russian)

Burke I., Kemp A. (2002) Microfabric analysis of Mncarbonate laminae deposition and Mn-sulfide formation in the Gotland Deep, Baltic Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(9), 1589-1600

Calvert S.E., Price N.B. (1970) Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **29**(3), 215–233. https://doi.org/10.1007/BF00373306

Chukanov N.V. (2005). Minerals of the Kerch ironore basin in Eastern Crimea. *Mineralogical Almanac*, 8. Mineral. Almanac Association Ecost, Moscow, 112 p.

Combes C., Cazalbou S., Rey C. (2016) Apatite biominerals. *Minerals*, 6(2), 34, 1–25. https://doi. org/10.3390/min6020034.

Corbridge D. (1982) *Phosphorus: fundamentals of chemistry, biochemistry and technology*. Moscow, Mir, 680 p. (in Russian)

Dunn P., Appleman D. (1977) Perhamite, a new calcium aluminum silico-phosphate mineral and a re-examination of viséite. *Mineralogical Magazine*, **41**, 437–442. https://doi.org/10.1180/minmag.1977.041.320.03

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.

Eltantawy M.M., Belokon M.A., Belogub E.V., Ledovich O.I., Skorb E.V., Ulasevich S.A. (2021) Selfassembled Liesegang rings of hydroxyapatite for cell culturing. *Advanced NanoBiomed Resources*, 1, 2000048. https://doi.org/10.1002/anbr.202000048

Frost R.L., Xi Yu., Scholz R., Tazava E (2013) Spectroscopic characterization of the phosphate mineral florencite-La - LaAl₃(PO₄)₂(OH, H₂O)₆, a potential tool in the REE mineral prospection. Journal of molecular struture 1037, 198-153. DOI 10.1016/j.molstruc.2012.3.45. Gordeev V.V. (1983) *River runoff to the ocean and features of its geochemistry*. Moscow, Nauka, 160 p. (in Russian).

Ibsen C.J.S., Chernyshov D., Birkedal H. (2016) Apatite formation from amorphous calcium phosphate and mixed amorphous calcium phosphate / amorphous calcium carbonate. *Chemistry–A European Journal*, 22(35), 12347– 12357. https://doi.org/10.1002/chem.201601280.

Junhui X., Kai Z., Zhen W. (2020) Studying on mineralogical characteristics of a refractory highphosphorous ooidal iron ore. *SN Applied Sciences*, **2**(6). https://doi. org/10.1007/s42452-020-2871-4.

Karkanas P., Bar-Yosef O., Goldberg P., Weiner S. (2000) Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeologic record. *Journal of Archeological Sciences*, **27**, 915–929. https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0506.

Kholodov V.N. (2003) Geochemistry of phosphorus and origin of phosphorites. Communication 1. Role of terrigenous material in the hypergene phosphorus geochemistry. *Lithology and Mineral Resources*, 4, 314– 331. https://doi.org/10.1023/A:1024659612956

Kholodov V.N. (2014) Geochemical problems of the behavior of phosphorus: a basis for the biogenic hypothesis of phosphorite formation. *Lithology and Mineral Resources*, **3**, 228–249. https://doi.org/10.1134/S0024490214030043.

Kholodov V.N., Nedumov R.I. (2009) Association of manganese ore and phosphorite-bearing facies in sedimentary sequences Communication 1. Parasteresis and parageneses of phosphorus and manganese in Mesozoic-Cenozoic and Upper Paleozoic rocks. *Lithology and Mineral Deposits*, **1**, 1–18. https://doi.org/10.1134/S0024490209010015

Kontar E.S., Savel'eva K.P., Surganov A.V., Aleshin B.M., Shishkin M.A., Gerasimov N.N., Kostromin D.A., Papulova O.B., Sergeeva V.N. (1999) *Manganese deposits of the Urals*. Yekaterinburg, OAO "Ural'skaya geologos'emochnaya ekspeditsiya", 120 p. (in Russian)

Leybourne M.I., Peter J.M., Layton-Matthews D., Volesky J., Boyle D.R. (2006) Mobility and fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1097–1112. https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.11.003.

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.

Maynard J. (1985) *Geochemistry of sedimentary ore deposits*. Moscow, Mir, 360 p. (in Russian).

McKelvey V.E. (1977) Prevalence and distribution of phosphorus in the lithosphere. In: Fosfor v okruzhayuschey srede (*Phosphorus in the Environment*). Moscow, Mir, 24–46. (in Russian).

Mills S., Mumme G., Grey I., Bordet P. (2006) The crystal structure of perhamite. *Mineralogical Magazine*, **70**(2), 201–209. https://doi.org/10.1180/0026461067020324.

Minh D.P., Tran N.D., Nzihou A., Sharrock P. (2013) Carbonate-containing apatite (CAP) synthesis under moderate conditions starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid. *Materials Science and Engineering*, **33**, 2971–2980. https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.023.

Nikolaeva I.V. (1967) *Bakchar ooidal ore deposit*. Novosibirsk, Nauka, 134 p. (in Russian)

Novoselov K.A., Belogub E.V., Kotlyarov V.V., Filippova K.A., Sadykov S.A. (2018a) Mineralogical and geochemical features of ooidal ironstones from the Sinara-Techa deposit, Kurgan district, Russia. *Geology* of Ore Deposits, **60**(3), 265–276. https://doi.org/10.7868/ S001677701803005X.

Novoselov K.A., Belogub E.V., Palenova E.E., Blinov I.A. (2018b) Mineral composition of sediments of tidal zone of Guyana (South America). *Mineralogiya (Mineralogy)*, **4**(2), 55–61. (in Russian).

Nriagu O.J. (1976) Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **13**, 717–736. https://doi.org/10.1139/e76-077

Panteleev I.A. et al. (1949) Unpublished report on the Marsyaty deposit of iron and manganese ores, Urals, Serovsky, Sverdlovsk region (inv. no. 21462) (in Russian).

Pedersen T.F., Price N.B. (1982) The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1), 59–68. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90290-3

Ptáček P. (2016) Apatites and their synthetic analogues – synthesis, structure, properties and applications. IntechOpen, 514 p. https://doi.org/10.5772/62212.

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.

Rabinovich S.D. (1971) North Uralian manganese ore basin. Moscow, Nedra, 261 p. (in Russian).

Rakin V.I. (2005) Nonequilibrium synthesis of calcium oxalates and phosphates. Formation and transformation of crystalline phases. Syktyvkar, Geoprint, 35(3), 36 p. (in Russian).

Rakin V.I. (2006) Nonequilibrium crystallization of calcium phosphates under diffusion conditions. In: Problemy geologii i mineralogii (*Problems of Geology and Mineralogy*). Syktyvkar, Geoprint, 83–95. (in Russian).

Rasmussen B., Buick R., Taylor W.R. (1998) Removal of oceanic REE by authigenic precipitation of phosphatic minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 164, 135–149. https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00199-X.

Rengarten V.P. (1950) Stratigraphy of the Cretaceous and Tertiary deposits of Eastern Urals. In: Trudy IGN AN SSSR, geologicheskaya seriya (*Proceedings of the IGN AS* USSR), geological series, 133(54), 136 p. (in Russian).

Ronov A.B., Yaroshevsky A.A., Migdisov A.A. (1990) Chemical structure of the earth's crust and geochemical balance of the main elements. Moscow, Nauka, 1990, 184 p. In Russian Минеральные формы фосфора в оолитовых железных рудах Марсятского месторождения (Северный Урал) 149 Mineral forms of phosphorus in ooidal iron ores of the Marsyaty deposit (Northern Urals)

Rudmin M.A., Bushmanov A.I. (2015) Rare earth phosphates in sedimentary iron ores of the Bakchar ore occurrence. *Modern Problems of Science and Education*, **1**(1) http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=18011 (in Russian).

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*, 134802098. https:// doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.023.

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, 11. https://doi.org/10.3390/min10010011

Shub I.Z., Morozov V.N., Sinitskikh E.S., Gagin S.I., Povarenkin V.S. (1972) Unpublished report of the Miass Group on geomorphological and prospecting and survey within the Rodnichkovskaya and Subutak depressions in 1970–72. Sverdlovsk, UGU, Ural'skaya KSE, 375 p. (in Russian).

Sigov A.P. (1956) About genesis of the Tertiary ooidal iron ores in the Transuralian region. In: Trudy Geologicheskogo insninuna (*Proceedings of the Mining and Geological Institute*), 24(3), 172–177. (in Russian).

Sigov A.P. (1969) *Metallogeny of the Mesozoic and Cenozoic of the Urals*. Moscow, Nedra, 296 p. (in Russian).

Silaev V.I. (1996) Mineralogy of phosphate-bearing weathering crusts of the Polar Urals. St. Petersburg, Nauka, 136 p. (in Russian).

Sokol E., Kokh S., Kozmenko O., Nekipelova A., Rudmin M., Khvorov P., Artemyev D. (2020) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: A case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov–Black Sea iron Province). *Ore Geology Reviews* 127, 103827. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103827 Sokol E.V., Kozlikin M.B., Kokh S.N., Nekipelova A.V., Kulik N.A., Danilovsky V.A., Khvorov P.V., Shunkov M.V. (2022). Phosphate record in Pleistocene–Holocene sediments from Denisova Cave: formation mechanisms and archaeological implications. *Minerals*, **12**(5), 553, https://doi.org/10.3390/min12050553

Umova L.A. (1949) Petrographic study of Cretaceous and Paleogene deposits containing iron and manganese ores in the Northern Urals (Marsyatskoe deposit). Sverdlovsk: Ural Geological Directorate for Prospecting and Exploration of Metals. 136 p. In Russian

Umova L.A. (1958) Petrographic characteristics of iron ooidal ores of the basin of the Mugai River in Central Transuralian region. Materialy po geologii i poleznym iskopaemym Urala (*Materials on Geology and Mineral Resources of the Urals*), 6, 101–119. (in Russian).

Wang J., Shen Sh., Kang J., Li H., Guo Zh. (2010) Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater. *Process Biochemistry*, **45**, 1624–1631. https:// doi.org/10.1016/j.procbio.2010.06.013

Young T.P. (1989) Phanerozoic ironstones: an introduction and review Phanerozoic ironstones / *Phanerozoic Ironstones Geological Society Special Publication* (eds. by T.P. Young and W.E.G. Taylor), 46, 9–25.

Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2020) Geochemistry of phosphorus. Syktyvkar, IG Komi STs UO RAN, 512 p. (in Russian)

Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Rybina N.V. (2021) Main empirical principles of phosphorus geochemistry in supergenesis. *Litosfera (Lithosphere)*, **21**(2), 139–157. https:// doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-2-139-157 (in Russian).

Информация об авторах

Белогуб Елена Витальевна – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН; belogub@mineralogy.ru

Новоселов Константин Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН; const31@yandex.ru

Брусницын Алексей Ильич – профессор, доктор геолого-минералогических наук, Санкт-Петербургский государственный университет; a.brusnitsin@spbu.ru

Рассомахин Михаил Анатольевич – младший научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН; miha_rassomahin@mail.ru

Бочаров Владимир Николаевич – специалист, Санкт-Петербургский государственный университет; bocharov@spbu.ru Information about the authors

Elena V. Belogub – Doctor of Geological–Mineralogical Sciences, Key Researcher, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS; belogub@mineralogy.ru

Konstantin A. Novoselov – Candidate of Geological–Mineralogical Sciences, Leading Researcher, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS; const31@yandex.ru

Aleksei I. Brusnitsyn - Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Professor, St. Petersburg State University; a.brusnitsin@spbu.ru

Mikhail A. Rassomakhin – Junior Researcher, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS; miha_rassomahin@mail.ru

Vladimir N. Bocharov - Specialist, St. Petersburg State University; bocharov@spbu.ru