

Керченские осадочные железные руды – нетрадиционный источник Nd и MREE: особенности и перспективы

Kerch ironstones as unconventional Nd and MREE resources: features and prospects

Некипелова А. В., Сокол Э. В.,
Кох С. Н., Филиппова К. А.

Nekipelova A. V., Sokol E. V.,
Kokh S. N., Filippova K. A.

На основе минералогических и геохимических характеристик валовых проб и размерных фракций руд Камыш-Бурунской мульды установлен вклад различных фаз-носителей редкоземельных элементов (REE) и Y в их общий REE бюджет. Структура накопления керченскими рудами REE+Y в целом типична для морских осадочных железорудных месторождений. Их индивидуальными особенностями являются: высокие содержания Σ REE, достигающие ~3000 ppm; обогащение Nd, La, MREE относительно Ce; резкое обеднение Th и U. Лёгкие REE образуют самостоятельную минерализацию аутигенных фосфатов (соединения рабдофанового типа, $LREE(PO_4) \cdot nH_2O$), обогащённые La, Pr, Nd, Ca. Средние REE главным образом присутствуют в сорбированных формах, связанных с Fe^{3+} -(окси)гидроксидами. Сочетание совместного накопления Nd и MREE при низких содержаниях Th и U позволяет рассматривать керченские руды как коммерчески привлекательный нетрадиционный источник REE.

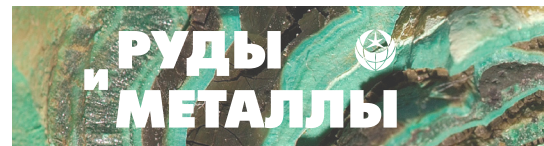
Ключевые слова: керченские железные руды, редкие земли (REE), аутигенные фосфаты LREE, Nd, MREE, нетрадиционное редкоземельное сырьё.

Based on the mineralogy and major and trace element composition (including REE+Y) of bulk samples and in separate size fractions of the ore, the contribution of different REE+Y species to the total REE budget of ironstones from the Kamysh-Burun trough was estimated. Kerch ores have the structure of REE+Y accumulation typical for marine sedimentary iron ore deposits. Light REEs form independent mineralization of authigenic phosphates (rhabdophane-type $LREE(PO_4) \cdot nH_2O$ phases) enriched in La, Pr, Nd, and Ca. Medium REEs are mainly adsorbed on Fe^{3+} -(oxy)hydroxides forms. The coexisting Nd and MREE enrichment combined with Th and U depletion allow considering the Kerch ironstones as commercially attractive unconventional resources of rare-earth elements.

Keywords: Kerch ooidal ironstones, rare earth elements (REE), authigenic LREE phosphates, Nd, MREE, unconventional REE resources.

Для цитирования: Некипелова А. В., Сокол Э. В., Кох С. Н., Филиппова К. А. Керченские осадочные железные руды – нетрадиционный источник Nd и MREE: особенности и перспективы. Руды и металлы. 2022. № 1. С. 106–120. DOI: 10.47765/0869-5997-2022-10006

For citation: Nekipelova A. V., Sokol E. V., Kokh S. N., Filippova K. A. Kerch ironstones as unconventional Nd and MREE resources: features and prospects. Ores and metals, 2022, № 1, pp. 106–120. DOI: 10.47765/0869-5997-2022-10006.



Введение. Уникальные свойства редкоземельных элементов (REE) и образуемых ими соединений определяют их широкое использование в современных технологиях. Увеличение спроса на этот вид сырья обусловлено развитием энергосберегающих технологий, альтернативной энергетики, транспортных систем и пр. В настоящее время в большинстве отраслей промышленности наиболее востребованы лёгкие редкоземельные элементы (LREE – La, Ce, Pr, Nd) и Y. В быстрорастущих отраслях, таких как зелёная энергетика, прежде всего востребованы Nd, Pr, средние и тяжёлые REE – Gd, Eu, Er, Dy, Tb [10, 26, 42].

В настоящее время глобальным производителем-монополистом REE является Китай, контролирующий не менее 65 % от общего объёма мирового рынка этого вида сырья. Агрессивная экспортная политика КНР в период 2005–2014 гг. вынудила страны-потребители REE искать собственные источники редкоземельного сырья [23, 45].

Традиционные REE руды магматического генезиса резко обогащены Ce, La, Th и U. В связи с «проблемой баланса» и обеспечением радиационной безопасности современная стратегия добычи REE ориентирована на разработку руд с максимальными содержаниями наиболее востребованных индустрией (или «критических») элементов, это Nd, Pr, а также средние (MREE) и тяжёлые (HREE) редкоземельные элементы. В настоящее время в качестве альтернативы рудам магматической природы рассматривается несколько типов осадочных и гипергенных пород [17, 24, 27]. Осадочные железные руды также привлекают внимание с позиций оценки их REE потенциала [37, 40]. Данная работа посвящена характеристике REE потенциала керченских железных руд как нетрадиционного источника Nd и MREE.

Материалы и методы. Исследования керченских осадочных железных руд выполнены на материале коллекций пород Камыш-Бурунской мульды Керченского полуострова (около 90 образцов). В ходе полевых работ 2017 и 2020 гг. были послойно опробованы представительные разрезы Камыш-Бурунской муль-

ды, вскрытые в северном борту карьера «Е» (разрез «Камыш-Бурун») и в береговом обрыве Керченского пролива (разрез «Аршинцево») (рис. 1). Аналитические работы преимущественно были выполнены в лабораториях ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск). Петрографические наблюдения произведены с использованием микроскопов OLYMPUS BX 51 и ZEISS AXIO A1. Диагностика минералов, характеристика морфологии и определение их химического состава были осуществлены с применением растрового сканирующего электронного микроскопа MIRA3-LMU (Tescan Orsay Holding) с энергодисперсионной системой химического микроанализа AZtec Energy XMax-50 (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd). Определение макрокомпонентного состава руд выполнено рентгенофлуоресцентным методом с использованием установки CPM-25. Микроэлементный состав руд, включая REE и Y, был определён методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре Agilent Technologies 7700x (США) в ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс). Детали всех методик изложены в работе [40].

Использованный термин «оолиты» характеризует минеральные агрегаты овальной или эллипсоидной формы, обладающие концентрической зональностью/слоистостью и сопоставимой мощностью отдельных ритмов (концентров). Псевдооолиты монолитны, лишены зональности, имеют как угловатую, так и окатанную форму и представляют собой фрагменты перемытых и переотложенных руд. Детали их типизации применительно к рудам Камыш-Бурунской мульды изложены в работе [4].

Краткая характеристика керченских осадочных железных руд. Промышленные месторождения Азово-Черноморской железорудной провинции сосредоточены в мульдах Керченского полуострова: Камыш-Бурунской, Эльтиген-Ортельской и др. (см. рис. 1). Палеогеографическая обстановка и полуаридный субтропический климат в среднем киммерии (N_2^1) благоприятствовали аккумуляции железа в прибрежной акватории сегодняшнего север-



Рис. 1. Схема локализации железорудных мульд Керченского полуострова, по [13]

Fig. 1. Location map of ironstone deposits in trough basins of the Kerch Peninsula, after [13]

ного Причерноморья. На фоне понтийской (N_1^3) регрессии на этих территориях существовали обширные болота, мелководные опреснённые лагуны и лиманы. В эти взаимосвязанные системы реками палеобассейнов Дона, Днепра и др. транспортировался материал латеритных кор выветривания, развитых по породам Украинского щита. На геохимическом барьере, возникающем при смешении пресных речных и лиманно-болотных вод с солоноватыми морскими, происходила массовая коагуляция Fe-коллоидов и образование Fe-осадков. Частые колебания уровня киммерийского моря и активная гидродинамика прибрежной зоны ответственны за многочисленные эпизоды окисления руд, перемыва и переотложения рудного материала. Рудные горизонты среднекиммерийского возраста (N_2^1) с незначительным угловым несогласием залегают на органогенных известняках мэотиса и понта (N_1^3) и перекрываются суглинками, глинами, алевритами куяльницкого яруса ($N_2^1-Q_p$) и четвертичными (Q_n) отложениями (рис. 2).

Мощность рудных горизонтов колеблется от 0,5 до 15 м, составляя в среднем 9 м.

По морфологии, химическому и минеральному составу промышленные керченские руды подразделяют на табачные, коричневые и икряные. Карбонатные руды (сидеритовые и родохрозитовые) относятся к категории бедных. Горизонты табачных руд, состоящих главным образом из Fe^{2+} -триоктаэдрического смектита ряда сапонит–ферросапонит, залегают в основании рудных пластов. Они рассматриваются как коллоидные осадки, сформированные в неглубоких застойных лагунах, где отсутствовали придонные течения и вертикальная циркуляция вод. Коричневые руды преобладают в краевых частях мульд и представляют собой продукты окисления табачных руд. При окислении ферросапонита возникал агрегат Fe^{3+} -содержащего диоктаэдрического смектита и Fe^{3+} -(окси)гидроксидов (в значительной мере аморфизованных). Пачки Fe^{3+} -(окси)гидроксидных икряных руд залегают в верхах рудной толщи и всегда располага-

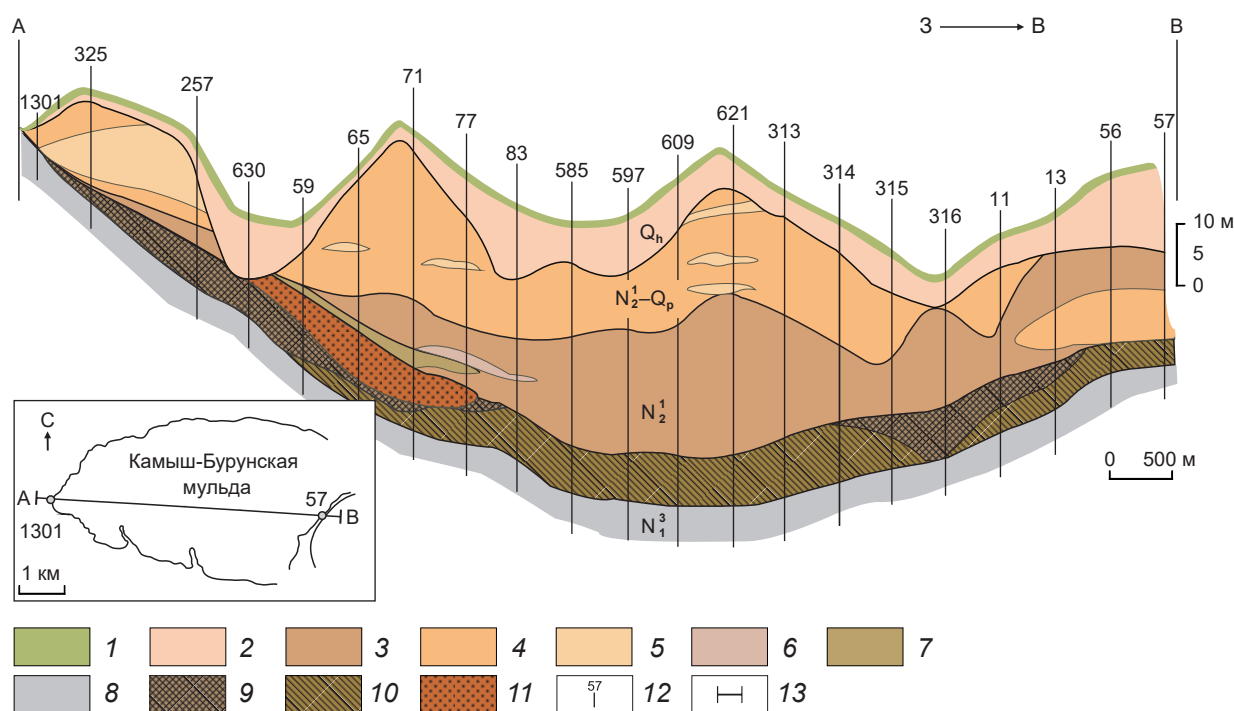


Рис. 2. Геологический разрез по линии А–В Камыш-Бурунской мульды, по [3]:

1 – почвенный горизонт; 2 – суглинок; 3 – алевритовые и песчаные глины; 4 – глина; 5 – глинистый алеврит или песок; 6 – оруденелая глина в зоне коричневых руд; 7 – оруденелая глина в зоне табачных руд; 8 – ракушечник; 9 – коричневая руда; 10 – табачная руда; 11 – икраяная руда; 12 – скважины, их номера; 13 – линия профиля А–В; Q_h – голоцен; $N_2^1-Q_p$ – куяльник (средний плиоцен – плейстоцен); N_2^1 – киммерий (средний плиоцен); N_1^3 – ранний плиоцен (понт)

Fig. 2. Geological cross section along A–B profile of the Kamysh-Burun trough, after [3]:

1 – soil; 2 – loam, 3 – silt and sandy clay; 4 – clay; 5 – silt and sand; 6 – ferruginated clay after brown ores; 7 – ferruginated clay after tobacco ores; 8 – shell limestone; 9 – brown ore; 10 – tobacco ore; 11 – caviar ore; 12 – borehole numbers; 13 – cross section line A–B; Q_h – Holocene; $N_2^1-Q_p$ – Kuyalnik stage in Russian terminology (Late Pliocene – Pleistocene); N_2^1 – Cimmerian stage in Russian terminology (Early Pliocene); N_1^3 – Pontian stage in Russian terminology (Late Miocene)

ются в северо-восточных оконечностях мульды. Икраяные руды рассматриваются как пляжные фации, сформированные на песчаных отмелях или в зоне действия нагонных волн, и интерпретируются как продукты перемыва и переотложения сформированного ранее материала рудных пачек. Информация, полученная за длительный период изучения керченских руд, суммирована в работах [3, 4, 13, 40].

В типичном разрезе керченских рудоносных толщ чередуются горизонты коричневых,

карбонатных и икраяных руд. Карбонатные руды – массивные породы, состоящие из микритового Mn-сидерита и/или родохрозита (80–95 об. %) и Fe^{3+} -(окси)гидроксидных оолитов (5–20 %). В прослоях коричневых руд они образуют отдельные пласты, будины, линзы и конкреции (мощностью порядка 0,1 м). Коричневые руды представляют собой средние и крупнозернистые слабосцементированные породы, сложенные Fe^{3+} -(окси)гидроксидными оолитами, погружёнными в Fe-силикатный

(иллит-сметтит, ферросапонит и продукты их изменения) цемент. Икряные руды, как правило, лишены цемента и представляют собой разномерные пески и гравий с характерной тонкой субгоризонтальной (~ 2°) слоистостью. Эти руды на 90–95 об. % сложены псевдооолитами – слабоокатанными обломками плотных коричневых руд. В изученных разрезах преобладают слабосцементированные коричневые и икряные руды.

Химический состав керченских осадочных железных руд. Информация о содержаниях макро- и микроэлементов в осадочных железных рудах Камыш-Бурунской мульды суммирована в таблице. Относительно своих фанерозойских аналогов керченские руды значительно обогащены Fe, P, Mn на фоне низких содержаний Si, Al, Ca [40].

Карбонатные руды характеризуются минимальными содержаниями железа. Концентрации Fe_2O_3 общ. определяются степенью вторичных изменений Mn-Fe карбонатов и количеством Fe^{3+} - (окси)гидроксидных оолитов и/или псевдооолитов. Карбонатные руды наиболее богаты MnO и CaO; по содержанию силикатного материала они занимают промежуточное положение между икряными и коричневыми рудами и при этом бедны V, Zr и Th. Образцы карбонатных руд, где сосредоточены костные останки, обогащены фосфором, барием и Sr, а образцы с многочисленными оолитами и/или псевдооолитами – As (см. таблицу).

Коричневые руды наиболее богаты силикатным материалом, тогда как содержания P_2O_5 в них умеренные, а CaO, MnO, MgO – низкие. Концентрации Fe_2O_3 общ. варьируют и зависят от количества силикатного материала (ферросапонитового цемента) в конкретном образце. Для этих руд характерны повышенные количества Zr, Th, умеренные – V, As и пониженные – Sr (см. таблицу). Составы валовых проб и грубых фракций ($\geq 0,25$ мм) коричневых руд близки. Тонкие фракции ($< 0,25$ мм) наряду с материалом слоистых силикатов концентрируют ультраустойчивые минералы (рутил, циркон, ильменит, монацит), вследствие этого они беднее Fe_2O_3 и P_2O_5 , но богаче SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Zr, Y и Th.

Икряные руды содержат максимальные количества Fe_2O_3 и в целом обеднены силикатным материалом. Концентрации в них Ba, Sr и Mn достигают максимумов в участках развития баритовой и родохрозитовой цементации. Для икряных руд характерны резкие всплески содержаний As и V. Содержания Zr и Th в валовых пробах икряных руд изменяются незначительно. Размерные фракции икряных руд по химическому и фазовому составу аналогичны грубым и тонким фракциям коричневых руд (см. таблицу).

Распределение редкоземельных элементов в рудах. Концентрации ΣREE и Y в валовых пробах карбонатных и оолитовых руд и их составляющих приведены в таблице. Во всех валовых пробах керченских руд количество ΣREE превышает таковое в постархейском глинистом сланце (PAAS) [41] в 2–4 раза. Карбонатные руды обладают минимальными содержаниями ΣREE от 147 до 421 ppm; слабо обогащены HREE (типичные величины $(Yb/La)_N = 0,92–1,28$) и вдвое богаче MREE ($(Gd/La)_N = 1,74–1,96$). Коричневые руды и их грубые фракции характеризуются умеренными содержаниями $\Sigma REE = 288–694$ ppm при сопоставимых величинах $(Yb/La)_N = 0,95–1,19$ и $(Gd/La)_N = 1,76–2,27$. Икряные руды наиболее богаты REE: в валовых пробах и грубых фракциях величина ΣREE составляет 411–769 ppm. Величины $(Yb/La)_N$ и $(Gd/La)_N$ в этих рудах варьируют в диапазонах 0,77–1,29 и 1,61–2,06 ppm соответственно. Наибольшие количества ΣREE сосредоточены в тонких фракциях керченских руд: в коричневых рудах значение ΣREE достигает 925–2237, а в икряных – 1391–3026 ppm. Эти концентрации превышают содержания ΣREE в PAAS [41] в 4–16 раз.

Формы нахождения REE в рудах. Тонкие фракции коричневых и икряных руд характеризуются наибольшими концентрациями REE, которые обеспечивают преимущественное накопление LREE и MREE. В этих фракциях была обнаружена самостоятельная аутигенная REE минерализация, представленная субмикронными зёрнами фосфатов LREE (рис. 3). Эти фазы преимущественно локализованы в слепых трещинах, секущих оолиты и



Средний макро- (мас. %) и микрокомпонентный состав (ppm) проб различных типов руд Камыш-Бурунской мульды

Average whole-rock major (in wt.%) and trace element composition (in ppm) of various types of ores from the Kamysh-Burun trough

Компоненты	Карбонатные руды	Коричневые руды			Икряные руды		
	Вал <i>n</i> = 10	Вал <i>n</i> = 11	Грубые фракции <i>n</i> = 18	Тонкие фракции <i>n</i> = 9	Вал <i>n</i> = 6	Грубые фракции <i>n</i> = 30	Тонкие фракции <i>n</i> = 15
SiO ₂	13,37	18,84	11,88	24,64	13,52	13,15	26,54
TiO ₂	0,15	0,18	0,17	0,26	0,18	0,18	0,32
Al ₂ O ₃	3,54	3,98	3,97	6,28	3,91	4,38	6,90
Fe ₂ O ₃	35,39	53,62	58,51	41,56	55,46	59,95	42,29
MnO	0,64	1,73	2,61	2,63	3,64	2,28	5,12
MgO	5,85	0,79	0,78	1,06	0,73	0,36	0,55
CaO	0,42	2,48	1,88	2,01	1,37	1,25	1,78
Na ₂ O	0,32	0,78	0,71	1,23	0,31	< 0,05	< 0,05
K ₂ O	2,77	0,34	0,29	0,57	0,45	0,49	0,93
P ₂ O ₅	0,69	2,33	2,49	1,59	1,88	1,95	1,49
SO ₃	13,37	0,25	0,35	0,76	3,02	1,82	1,13
ППП	20,24	13,96	15,90	16,18	13,35	10,16	9,46
Сумма	99,75	99,92	99,75	100,10	99,77	99,46	99,53
V	191,00	285,22	314,22	203,33	551,56	594,56	494,94
As	349,25	613,74	706,78	421,33	1175,69	1225,92	937,89
Sr	252,68	75,02	78,22	98,26	766,42	359,43	447,88
Zr	30,22	45,63	49,63	70,82	45,12	49,38	93,47
Th	3,24	5,65	6,57	18,12	3,99	3,97	14,75
Y	46,02	51,01	49,63	70,82	105,42	110,03	180,92
La	49,30	73,11	73,69	154,56	118,60	125,55	416,35
Ce	99,68	142,72	141,86	314,78	212,71	222,94	813,02
Pr	12,88	20,76	21,63	48,42	28,21	30,03	118,74
Nd	53,56	85,49	88,30	195,78	138,63	147,76	488,53
Sm	11,57	18,58	19,54	42,63	24,58	26,06	92,51
Eu	3,20	4,23	4,47	9,55	9,29	6,58	23,24
Gd	11,76	18,49	19,22	38,44	25,41	27,15	91,39
Tb	1,64	2,47	2,58	4,65	3,54	3,74	9,13
Dy	9,36	14,36	15,39	25,27	19,93	22,02	49,17
Ho	1,78	2,61	2,79	4,14	3,77	4,15	6,79
Er	4,91	7,07	7,62	10,23	11,88	12,04	18,19
Tm	0,65	0,95	1,03	1,29	1,34	1,49	1,87
Yb	3,87	5,56	6,03	7,01	7,86	8,79	10,69
Lu	0,53	0,73	0,80	0,86	1,09	1,21	1,34
ΣREE	264,68	397,14	436,27	928,43	606,84	639,51	2140,98
(Yb/La) _N	1,10	1,03	0,54	0,18	0,90	0,95	0,36
(Gd/La) _N	1,83	2,00	0,24	0,15	1,76	1,78	1,79

Примечание. Индикаторные отношения (Yb/La)_N и (Gd/La)_N [47] используются для численного выражения соотношения между тяжёлыми (HREE – Ho, Er, Tm, Yb, Lu) и лёгкими REE (LREE – La, Ce, Pr, Nd), а также средними (MREE – Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) и лёгкими REE. Нормировка содержаний REE в рудах выполнена на соответствующие их содержания в постархейском австралийском сланце (PAAS) [41]; подстрочный индекс N – нормализованная величина. Нормировка на PAAS позволяет наглядно выявить различия между характером аккумуляции REE + Y в пелитовой (прямой аналог PAAS) и железистой составляющих керченских руд.

Note. (Yb/La)_N and (Gd/La)_N ratios were used, respectively, to quantify the relative HREE (Ho, Er, Tm, Yb, Lu) vs. LREE (La, Ce, Pr, Nd) and MREE (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) vs. LREE contents [47]. The REE contents in the analyzed samples were normalized to the respective contents in the Post-Archean Australian Shale (PAAS) [41]; the normalized value is marked by the subscript N. Normalization to PAAS reveals the difference in the accumulation of REE + Y in the pelitic (direct analogue of PAAS) and ferruginous components of the Kerch iron ores.

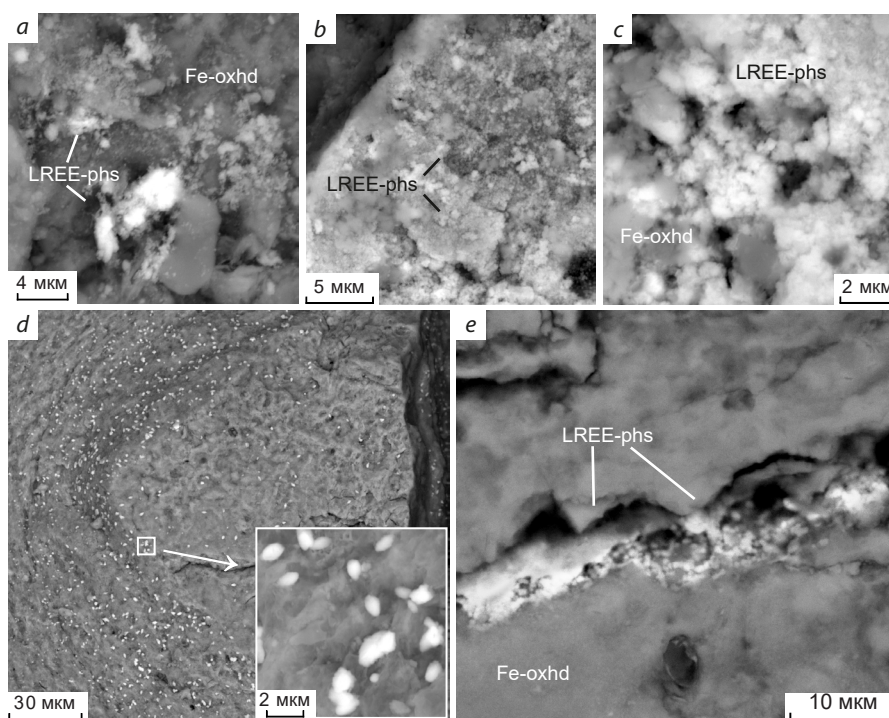


Рис. 3. Облик аутигенных фосфатов LREE из руд Камыш-Бурунской мульды, изображения в обратнорассеянных электронах:

a, b – хлопьевидные субмикронные фосфаты LREE, покрывающие Fe^{3+} -(окси)гидроксидные рудные частицы; *c, d* – округлые зёрна фосфатов LREE, покрывающие скол Fe^{3+} -(окси)гидроксидного псевдооолита; *e* – выполнение LREE-фосфатами слепых трещин во внутренних частях оолита; Fe-oxhd – Fe^{3+} -(окси)гидроксиды; LREE-phs – аутигенные фосфаты LREE

Fig. 3. BSE images of authigenic LREE phosphates in the ores from the Kamysh-Burun trough:

a, b – flake-like submicron-size LREE phosphates coating Fe^{3+} -(oxy)hydroxide particles; *c, d* – round grains of LREE phosphates coating a cleavage plane of Fe^{3+} -(oxy)hydroxide peloid; *e* – LREE phosphates healing blind cracks inside peloid particles; Fe-oxhd – Fe^{3+} -(oxy)hydroxides; LREE-phs – authigenic LREE phosphates

псевдооолиты. Размеры минеральных обособлений не превышают 3 мкм, форма – хлопьевидная или округлая. Главными катионами в аутигенных фосфатах выступают Ce, La, Ca, Nd, Pr. Концентрации Th и U ниже пределов их обнаружения. Атомные отношения ΣREE и P в этих фазах близки к 1 : 1, а постоянный дефицит суммы указывает на присутствие воды. Обе эти особенности позволяют отнести LREE-фосфаты из керченских железных руд к соединениям рабдофанового типа ($\text{LREE}(\text{PO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Наряду с обильными микродисперсными аутигенными фосфатами

REE в тонких фракциях руд концентрируются единичные слабоокатанные зёрна и обломки детритового монацита, содержащего до 9 мас. % ThO_2 [40].

Опережающее накопление MREE в валовых пробах и грубых фракциях керченских руд (рис. 4) указывает на то, что ведущим механизмом аккумуляции REE при их формировании была сорбция REE на поверхности гидроксидов Fe^{3+} [40, 47]. Минералогические и геохимические данные позволяют сделать вывод, что итоговый REE бюджет керченских железных руд был главным образом сформирован

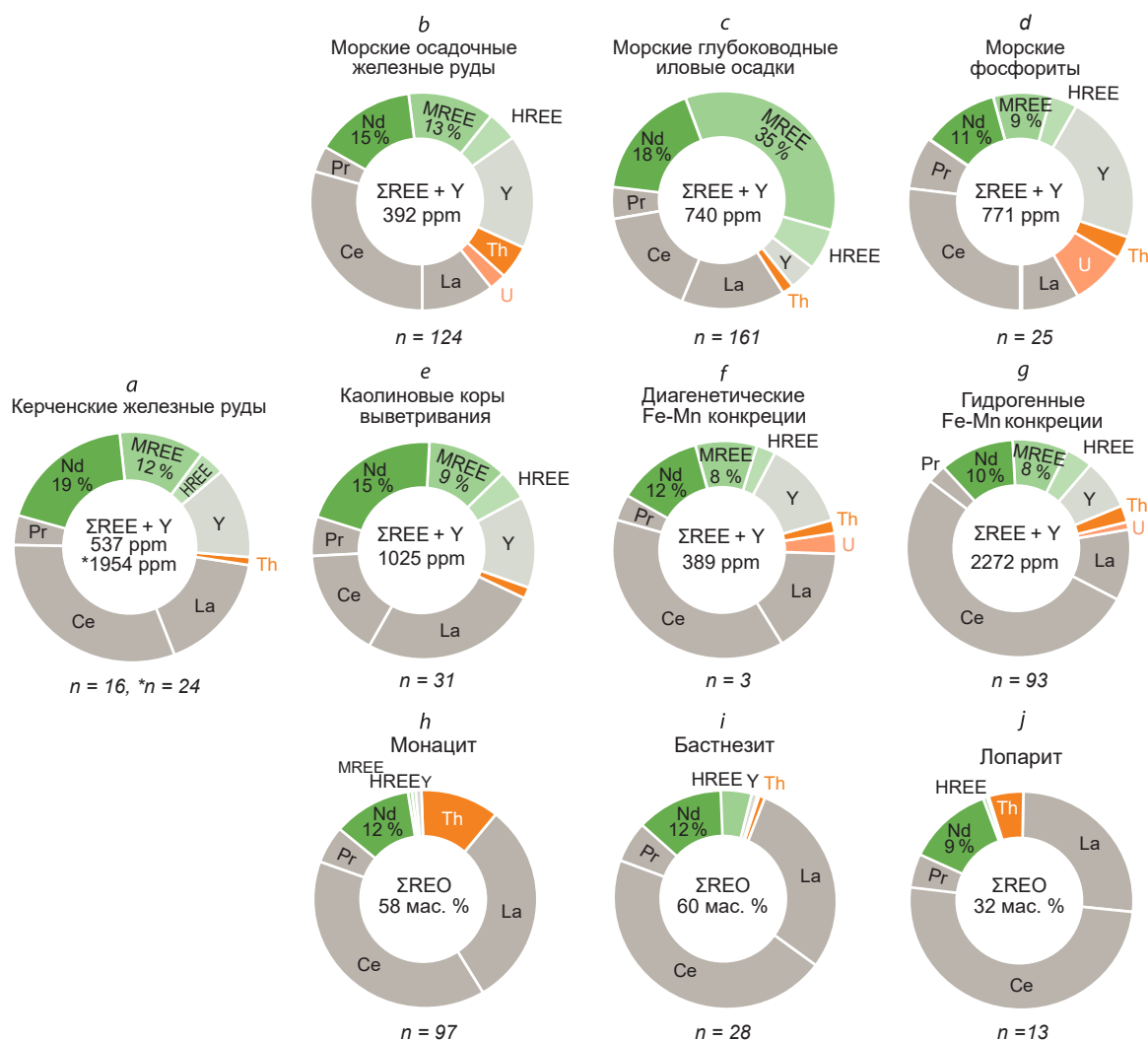


Рис. 4. Средние относительные содержания REE, Th и U в керченских железных рудах в сравнении с таковыми других типов нетрадиционных и традиционных REE руд. Концентрации REE и Y:

a – керченские осадочные железные руды; *b* – [5, 8, 18, 36–38]; *c* – [27]; *d* – [17]; *e* – [1]; *f* – [12, 14, 22, 34]; *g* – [9]; *h* – монацит из карбонатитов, гранитов, сиенитов и россыпей [2, 7, 16, 19, 29–33, 39]; *i* – бастнезит из карбонатитов, гидротермально изменённых нефелиновых сиенитов [6, 19, 25, 46]; *j* – лопарит из нефелиновых сиенитов [28]; *n* – число единичных анализов, по которым рассчитывались средние содержания REE + Y; **n* – средние содержания ΣREE + Y в тонких фракциях керченских железных руд

Fig. 4. Average REE, Th, and U concentrations in Kerch ironstones relative to those in other conventional and unconventional REE deposits:

a – diagrams show relative contents of REE and Y in Kerch ironstones; *b* – marine ooidal ironstones [5, 8, 18, 36–38]; *c* – hemipelagic mud [27]; *d* – marine phosphorites [17]; *e* – diagenetic marine Fe-Mn concretions [1]; *f* – hydrogenous Fe-Mn concretions [12, 14, 22, 34]; *g* – kaolin weathering profiles (ion-adsorption clays) [9]; *h* – monazite from carbonatite, granite, syenite, and placers [2, 7, 16, 19, 30–33, 39]; *i* – bastnäsite from carbonatite and hydrothermally altered nepheline syenite [6, 19, 25, 46]; *j* – loparite from nepheline syenite [28]; *n* – the number of single analyses for which the average content were calculated; **n* – asterisked values refer to average ΣREE + Y concentrations in fine fractions of Kerch ironstones

на стадии раннего диагенеза осадка при минимальном вкладе терригенного источника [40].

Керченские железные руды – потенциальный источник нетрадиционного редкоземельного сырья. Основные запасы традиционных магматогенных месторождений REE приходятся на Ce и La. Основные фазы-концентраты REE в этих рудах – монацит ((REE,Th) PO_4) и бастнезит (REE,Th(CO₃)(F,OH)); второстепенные – лопарит ((Na,REE,Th)Ti₂O₆), ксенотим ((REE,Zr)PO₄) и др. Уровни накопления Th и U в таком сырье неизменно высоки (см. рис. 4). Селективное извлечение индустриально востребованных Pr, Nd, MREE и HREE из руд данного типа влечёт за собой значительное удорожание финального продукта и прогрессивное накопление Th и U в технологической цепочке [42]. Исходя из необходимости удешевления производственных процессов и снижения нагрузки на окружающую среду при их добыче и переработке, а также решения «проблемы баланса» новые типы REE месторождений должны удовлетворять следующим требованиям: доступность, простота добычи и переработки, минимальные содержания токсичных и радиоактивных элементов, высокая доля промышленно востребованных Nd, Pr, MREE и HREE в сумме REE. С позиции этих требований на сегодняшний день наиболее перспективными представляются руды осадочного генезиса: бокситы, фосфориты, глубоководные морские илы и оолитовые железные руды [9, 17, 24, 27, 42].

Анализ баз литературных данных показал, что структура накопления LREE, MREE и HREE керченскими рудами в целом типична для морских осадочных железорудных месторождений (см. рис. 4). Однако на этом фоне керченские руды обладают целым рядом индивидуальных особенностей: они содержат больше $\Sigma REE + Y$, обогащены Nd, La, MREE относительно Ce и резко обеднены Th и U. Содержания Pr, Nd, MREE и Y в керченских рудах в целом сходны с таковыми в морских железомарганцевых конкрециях и фосфоритах. Максимальное обогащение Nd и MREE характерно для морских глубоководных иловых осадков, общий REE бюджет которых, ве-

роятно, сформирован за счёт сорбированных на Fe³⁺-(окси)гидроксидах и цеолитах форм REE, а также аутигенных фосфатов [24, 27].

Несмотря на достаточно высокие суммарные концентрации REE и благоприятную структуру накопления LREE, MREE и HREE, ни одно из месторождений осадочных железных руд в настоящее время не разрабатывается как комплексное. Прецедент коммерчески рентабельной добычи редкоземельных элементов из осадочных пород, где REE находятся в сорбированной форме, тем не менее существует. В КНР их добывают из каолиновых кор выветривания, преимущественно развитых по гранитам [9, 44]. В сравнении с традиционными магматогенными месторождениями коры выветривания обладают малыми суммарными запасами ΣREE (< 0,01–0,02 Мт), но при этом в их балансе очень велик вклад промышленно-востребованных элементов (см. рис. 4). Эти особенности в совокупности с предельно низкими уровнями накопления Th и U, а также простотой переработки обеспечивают высокую рентабельность добычи REE из этих руд.

Потенциальные технологии переработки осадочных железных руд. Переработка магматогенных REE руд осуществляется по многоступенчатым технологическим схемам, индивидуальным для руд каждого конкретного месторождения. Их основу составляют три главные процедуры: получение концентрата посредством магнитной, электростатической и гравитационной сепарации и/или флотации, выщелачивание REE и экстракция индивидуальных REE элементов (селективное восстановление, фракционная кристаллизация, ионный обмен и экстракция растворителем) из продуктов выщелачивания [20, 21, 35].

При переработке осадочных железных руд, где преобладают кислородные соединения Fe³⁺, будут неизбежны технологические трудности. Процесс физического обогащения малоэффективен при извлечении субмикронных индивидов. Кроме того, в этом случае будет потеряна значительная часть сорбированных MREE. Извлечение REE посредством их выщелачивания из валовых руд неизбеж-

но будет сопровождаться переходом в раствор части Fe, что увеличит потребление кислоты и потребует привлечения дополнительных процедур очистки раствора от этого компонента.

На сегодня мы не располагаем информацией о разработанных и внедрённых в промышленность технологиях экстракции REE из осадочных железных руд, но анализ литературы позволяет выделить как минимум три нестандартных подхода, на базе которых такая технология может быть разработана.

Потенциально для извлечения REE из обогащённых фосфором керченских руд могут использоваться технологии биогенной дефосфоризации [43]. Этот процесс предусматривает процедуру избирательного выщелачивания фосфора из руд сообществами S-окисляющих бактерий (фосфаты REE будут разрушены с переходом REE в раствор). Железная руда, очищенная от фосфора (минерального и сорбированного), может затем использоваться для металлургического передела. Немаловажно то, что керченские руды, благодаря высоким содержаниям в них Mn и V, могут квалифицироваться как природно-легированные. Есть прямые указания на возможность прямого биологического выщелачивания REE из отходов различных производств [35].

Второй подход базируется на технологии разделения металлического (Fe) и силикатного (шлакового) расплавов при карботермическом восстановлении сложных Fe-руд. Редкие земли при высокой температуре переходят в шлак вместе с силикатными примесями руды. Их селективное извлечение (выщелачивание) затем производится из шлака [11]. В лабораторных условиях экстракция REE в шлак достигает 94 % и обеспечивает содержания

Σ REE 8–12 мас. % при исходной концентрации в руде Σ REE около 2 мас. %.

Третий подход предусматривает использование сложного органического экстрагента для выделения REE из водной пульпы красного шлама – отходов Al производства из бокситов, содержащих до 60 мас. % Fe_2O_3 [15]. При температурах экстракции 160–180 °C и времени контакта с экстрагентом более четырёх часов в экспериментах достигается 70–85 % полнота извлечения Nd, La, Ce; ≥ 60 % – для Y и прочих REE и 40–45 % – для Sc.

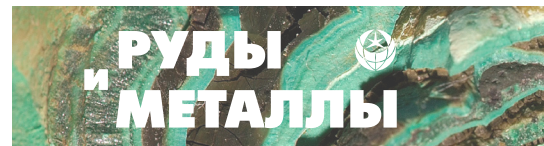
Заключение. Анализ промышленных руд Керченского бассейна (Камыш-Бурунская мульда) показал, что по особенностям накопления REE они могут быть квалифицированы как перспективный тип нетрадиционного REE сырья. Опережающее накопление в них промышленно востребованных Pr, Nd и MREE в потенциале способно минимизировать затраты на селективное извлечение полезного компонента, а низкие концентрации Th и U резко снижают класс радиологической опасности как самих руд, так и всех продуктов и отходов технологической цепочки. Важнейшими преимуществами керченских железорудных месторождений также являются их простое геологическое строение, возможность отработки открытым способом и дисперсное состояние руд.

Авторы благодарят рецензентов, а также редколлегию журнала «Руды и металлы» за ценные предложения по модернизации рукописи. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН. Аналитические исследования были выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 17-17-01056, № 17-17-01056П).

Список литературы

1. Батулин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций Финского залива, Балтийское море // Литология и полезные ископаемые. – 2009. – Т. 5. – С. 451–467.
2. Лазарева Е. В., Жмодик С. М., Добрецов Н. Л., Толстов А. В., Щербов Б. Л., Карманов Н. С., Герасимов Е. Ю., Брянская А. В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56 (6). – С. 1080–1115.
3. Малаховский В. Ф. Геология и геохимия керченских железных руд и их важнейших компонентов. – Киев : АН УССР, 1956. – 193 с.

4. Шнюков Е. Ф. Генезис киммерийских железных руд Азово-Черноморской рудной провинции. – Киев : Наукова думка, 1965. – 194 с.
5. Afify A. M., Sanz-Montero M. E., Calvo J. P. Differentiation of ironstone types by using rare-earth elements and yttrium geochemistry – a case study from the Bahariya region, Egypt // *Ore Geology Reviews*. – 2018. – Vol. 96. – P. 247–261.
6. Andersen A. K., Clark J. G., Larson P. B., Donovan J. J. REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 89. – P. 780–807.
7. Andreoli M. A. G., Smith C. B., Watkeys M., Moore J. M., Ashwal L. D., Hart R. J. The geology of the Steenkampskraal monazite deposit, South Africa; implications for REE-Th-Cu mineralization in charnockite-granulite terranes // *Economic Geology*. – 1994. – Vol. 89 (5). – P. 994–1016.
8. Baioumy H., Omran M., Fabritius T. Mineralogy, geochemistry and the origin of high-phosphorus oolitic iron ores of Aswan, Egypt // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 80. – P. 185–199.
9. Bao Z., Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China // *Ore Geology Reviews*. – 2008. – Vol. 33 (3–4). – P. 519–535.
10. Binnemans K., Jones P. T. Rare-earths and the balance problem // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2015. – Vol. 1 (1). – P. 29–38.
11. Bisaka K., Thobadi I. C., Pawlik C. Extraction of rare-earths from iron-rich rare-earth deposits // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 2017. – Vol. 117 (8). – P. 731–739.
12. Chen S., Yin X., Wang X., Huang X., Ma Y., Guo K., Zeng Z. The geochemistry and formation of ferromanganese oxides on the eastern flank of the Gagua Ridge // *Ore Geology Reviews*. – 2018. – Vol. 95. – P. 118–130.
13. Chukanov N. V. Minerals of the Kerch iron-ore basin in Eastern Crimea // *Mineralogical Almanac Association Ecost.* – 2005. – 112 p.
14. Conrad T., Hein J. R., Paytan A., Clague D. A. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 87. – P. 25–40.
15. Davris P., Balomenos E., Pnias D., Paspaliaris I. Selective leaching of rare-earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 164. – P. 125–135.
16. Deng M., Xu C., Song W., Tang H., Liu Y., Zhang Q., Zhou Y., Feng M., Wei C. REE mineralization in the Bayan Obo deposit, China: Evidence from mineral paragenesis // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 91. – P. 100–109.
17. Emsbo P., McLaughlin P. I., Breit G. N., du Bray E. A., Koenig A. E. Rare-earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? // *Gondwana Research*. – 2015. – Vol. 27. – P. 776–785.
18. Garnit H., Bouhlef S. Petrography, mineralogy and geochemistry of the Late Eocene oolitic ironstones of the Jebel Ank, Southern Tunisian Atlas // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 84. – P. 134–153.
19. Grammatikopoulos T., Mercer W., Gunning C. Mineralogical characterisation using QEMSCAN of the Nechalacho heavy rare-earth metal deposit, Northwest Territories, Canada // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2013. – Vol. 52 (3). – P. 265–277.
20. Gupta C. K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare-earths. – Boca Raton : CRC Press, 2005. – 521 p.
21. Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. Rare-earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact // *Resources*. – 2014. – Vol. 3 (4). – P. 614–635.
22. Hein J. R., Conrad T., Mizell K., Banakar V. K., Frey F. A., Sager W. W. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean // *Deep Sea: Research. Part I: Oceanographic Research Papers*. – 2016. – Vol. 110. – P. 1–19.
23. Hu D. China's governance of exhaustible natural resources under the WTO era: taking its REE governance as a case // *Energy Procedia*. – 2012. – Vol. 16. – P. 656–660.
24. Iijima K., Yasukawa K., Fujinaga K., Nakamura K., Machida S., Takaya Y., Ohta J., Haraguchi S., Nishio Y., Usui Y., Nozaki T., Yamazaki T., Ichiyama Y., Ijiri A., Inagaki F., Machiyama H., Suzuki K., Kato Y. Discovery of extremely REY-rich mud in the western North Pacific Ocean // *Geochemical Journal*. – 2016. – Vol. 50 (6). – P. 557–573.
25. Jaireth S., Hoatson D. M., Miezitis Y. Geological setting and resources of the major rare-earth ele-

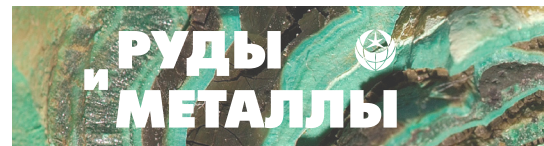


- ment deposits in Australia // *Ore Geology Reviews*. – 2014. – Vol. 62. – P. 72–128.
26. *Jordens A., Cheng Y. P., Waters K. E.* A review of the beneficiation of rare-earth element bearing minerals // *Minerals Engineering*. – 2013. – Vol. 41. – P. 97–114.
27. *Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H.* Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements // *Nature Geoscience*. – 2011. – Vol. 4 (8). – P. 535–539.
28. *Kogarko L. N., Williams C. T., Woolley A. R.* Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, apgaitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineralogy and Petrology*. – 2002. – Vol. 74 (1). – P. 1–24.
29. *Kravchenko S. M., Pokrovsky B. G.* The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, northern Siberia // *Economic geology*. – 1995. – Vol. 90 (3). – P. 676–689.
30. *Lapin A. V., Tolstov A. V., Kulikova I. M.* Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex rare-metal ores of the Tomtor deposit // *Geochemistry International*. – 2016. – Vol. 54 (12). – P. 1061–1078.
31. *Le Bas M. J., Kellere J., Kejie T., Wall F., Williams C. T., Peishan Z.* Carbonatite dykes at Bayan Obo, inner Mongolia, China // *Mineralogy and Petrology*. – 1992. – Vol. 46 (3). – P. 195–228.
32. *Long K. R., Van Gosen B. S., Foley N. K., Cordier D.* The principal rare-earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective // *Non-Renewable Resource Issues*. – 2012. – P. 131–155.
33. *Lottermoser B. G.* Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia // *Lithos*. – 1990. – Vol. 24 (2). – P. 151–167.
34. *Muñoz S. B., Hein J. R., Frank M., Monteiro J. H., Gaspar L., Conrad T., Abrantes F.* Deep-sea Fe-Mn crusts from the northeast Atlantic Ocean: composition and resource considerations // *Marine georesources and geotechnology*. – 2013. – Vol. 31 (1). – P. 40–70.
35. *Peiravi M., Dehghani F., Ackah L., Baharlouei A., Godbold J., Liu J., Mohanty M., Ghosh T.* A review of rare-earth elements extraction with emphasis on non-conventional sources: Coal and coal byproducts, iron ore tailings, apatite, and phosphate byproducts // *Mining, Metallurgy & Exploration*. – 2020. – Vol. 38. – P. 1–26.
36. *Rahiminejad A. H., Zand-Moghadam H.* Synsedimentary formation of ooidal ironstone: an example from the Jurassic deposits of SE central Iran // *Ore Geology Reviews*. – 2018. – Vol. 95. – P. 238–257.
37. *Rudmin M., Mazurov A., Banerjee S.* Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, South-East Western Siberia // *Marine and Petroleum Geology*. – 2019. – Vol. 100. – P. 309–325.
38. *Shaltami O. R., Fiannacca P., Fares F. F., Oshebi F. M. E., Siasia G. D., Errishi H.* Geochemistry of iron ore at Wadi As Shati, SW Libya: implications on origin, depositional environment, paleo-oxygenation, paleoclimate and age // *Proceeding Book of 14th Biennial Meeting, SGA. Quebec*. – 2017. – P. 37–50.
39. *Singh Y.* Rare-earth elements resources: Indian context // *Springer Nature Switzerland AG*. – 2020. – 410 p.
40. *Sokol E. V., Kokh S. N., Kozmenko O. A., Nekipelova A. V., Rudmin M., Khvorov P. V., Artemyev D. A.* Geochemistry and mineralogy of rare-earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: a case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov-Black Sea iron Province) // *Ore Geology Reviews*. – 2020. – 103827.
41. *Taylor S. R., McLennan S. M.* The continental crust: its evolution and composition. – London : Blackwell, 1985. – 312 p.
42. *Wall F.* Rare-earth element // *Critical Metals Handbook / Ed. by G. Gun*. – New York : John Wiley and Sons, 2014. – P. 312–339.
43. *Wang J., Shen S., Kang J., Li H., Guo Z.* 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*. – 2010. – Vol. 45. – P. 1624–1631.
44. *Wu C., Yuan Z., Bai G.* Rare-earth deposits in China // *Rare-earth minerals chemistry, origin and ore deposits / Ed. Jones A. P., Wall F., Williams C. T.* – New York : Chapman and Hall, The Mineralogical Society Series, 1996. – P. 281–310.
45. *Wübbeke J.* Rare-earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry // *Resources Policy*. – 2013. – Vol. 38 (3). – P. 384–394.

46. Xu C., Campbell I. H., Kynicky J., Allen C. M., Chen Y., Huang Z., Qi L. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposit, China // *Lithos.* – 2008. – Vol. 106 (1–2). – P. 12–24.
47. Yang J., Torres M., McManus J., Algeo T. J., Hakala J. A., Verba C. Controls on rare-earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases // *Chemical Geology.* – 2017. – Vol. 466. – P. 533–544.

References

- Baturin G. N. Geokhimiya zhelezomargantsevykh konkretnykh Finskogo zaliva, Baltiiskoe more [Geochemistry of ferromanganese nodules in the Gulf of Finland, Baltic Sea], *Litologiya i poleznye iskopayemye [Lithology and Mineral Resources]*, 2009, V. 5, pp. 451–467. (In Russ.).
- Lazareva E. V., Zhmodik S. M., Dobretsov N. L., Tolstov A. V., Shcherbov B. L., Karmanov N. S., Gerasimov E. Yu., Bryanskaya A. V. Glavnye rudoobrazuyushchie mineraly anomal'no bogatykh rud mestorozhdeniya Tomtor (Arkticheskaya Sibir') [Main minerals of abnormally high-grade ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia)], *Geologiya i geofizika [Russian geology and geophysics]*, 2015, V. 56 (6), pp. 1080–1115. (In Russ.).
- Malakhovskii V. F. Geologiya i geokhimiya kerchenskikh zheleznykh rud i ikh vazhneishikh komponentov [Geology and Geochemistry of Kerch Iron Ores and their Major Components], Kiev, AN USSR Publ., 1956, 193 p.
- Shnyukov E. F. Genezis kimmeriiskikh zheleznykh rud Azovo-Chernomorskoj rudnoi provintsii [The Genesis of the Cimmerian Iron Ores of the Azov-Black Sea ore province], Kiev, Naukova dumka Publ., 1965, 194 p.
- Afify A. M., Sanz-Montero M. E., Calvo J. P. Differentiation of ironstone types by using rare-earth elements and yttrium geochemistry – a case study from the Bahariya region, Egypt, *Ore Geology Reviews*, 2018, V. 96, pp. 247–261.
- Andersen A. K., Clark J. G., Larson P. B., Donovan J. J. REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA, *Ore Geology Reviews*, 2017, V. 89, pp. 780–807.
- Andreoli M. A. G., Smith C. B., Watkeys M., Moore J. M., Ashwal L. D., Hart R. J. The geology of the Steenkampskraal monazite deposit, South Africa; implications for REE-Th-Cu mineralization in charnockite-granulite terranes, *Economic Geology*, 1994, V. 89 (5), pp. 994–1016.
- Baioumy H., Omran M., Fabritius T. Mineralogy, geochemistry and the origin of high-phosphorus oolitic iron ores of Aswan, Egypt, *Ore Geology Reviews*, 2017, V. 80, pp. 185–199.
- Bao Z., Zhao Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China, *Ore Geology Reviews*, 2008, V. 33 (3–4), pp. 519–535.
- Binnemans K., Jones P. T. Rare-earths and the balance problem, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2015, V. 1 (1), pp. 29–38.
- Bisaka K., Thobadi I. C., Pawlik C. Extraction of rare-earths from iron-rich rare-earth deposits, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2017, V. 117 (8), pp. 731–739.
- Chen S., Yin X., Wang X., Huang X., Ma Y., Guo K., Zeng Z. The geochemistry and formation of ferromanganese oxides on the eastern flank of the Gagaa Ridge, *Ore Geology Reviews*, 2018, V. 95, pp. 118–130.
- Chukanov N. V. Minerals of the Kerch iron-ore basin in Eastern Crimea, *Mineralogical Almanac Association Ecost*, 2005, 112 p.
- Conrad T., Hein J. R., Paytan A., Clague D. A. Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment, *Ore Geology Reviews*, 2017, V. 87, pp. 25–40.
- Davris P., Balomenos E., Papias D., Paspaliaris I. Selective leaching of rare-earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid, *Hydrometallurgy*, 2016, V. 164, pp. 125–135.
- Deng M., Xu C., Song W., Tang H., Liu Y., Zhang Q., Zhou Y., Feng M., Wei C. REE mineralization in the Bayan Obo deposit, China: Evidence from mineral paragenesis, *Ore Geology Reviews*, 2017, V. 91, pp. 100–109.
- Emsbo P., McLaughlin P. I., Breit G. N., du Bray E. A., Koenig A. E. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the



- global REE crisis?, *Gondwana Research*, 2015, V. 27, pp. 776–785.
18. Garnit H., Bouhlef S. Petrography, mineralogy and geochemistry of the Late Eocene oolitic ironstones of the Jebel Ank, Southern Tunisian Atlas, *Ore Geology Reviews*, 2017, V. 84, pp. 134–153.
19. Grammatikopoulos T., Mercer W., Gunning C. Mineralogical characterisation using QEMSCAN of the Nechalacho heavy rare-earth metal deposit, Northwest Territories, Canada, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013, V. 52 (3), pp. 265–277.
20. Gupta C. K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare-earths, Boca Raton, CRC Press, 2005, 521 p.
21. Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. Rare-earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact, *Resources*, 2014, V. 3 (4), pp. 614–635.
22. Hein J. R., Conrad T., Mizell K., Banakar V. K., Frey F. A., Sager W. W. Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean, *Deep Sea: Research. Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, V. 110, pp. 1–19.
23. Hu D. China's governance of exhaustible natural resources under the WTO era: taking its REE governance as a case, *Energy Procedia*, 2012, V. 16, pp. 656–660.
24. Iijima K., Yasukawa K., Fujinaga K., Nakamura K., Machida S., Takaya Y., Ohta J., Haraguchi S., Nishio Y., Usui Y., Nozaki T., Yamazaki T., Ichiyama Y., Ijiri A., Inagaki F., Machiyama H., Suzuki K., Kato Y. Discovery of extremely REY-rich mud in the western North Pacific Ocean, *Geochemical Journal*, 2016, V. 50 (6), pp. 557–573.
25. Jaireth S., Hoatson D. M., Mieziotis Y. Geological setting and resources of the major rare-earth element deposits in Australia, *Ore Geology Reviews*, 2014, V. 62, pp. 72–128.
26. Jordens A., Cheng Y. P., Waters K. E. A review of the beneficiation of rare-earth element bearing minerals, *Minerals Engineering*, 2013, V. 41, pp. 97–114.
27. Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements, *Nature Geoscience*, 2011, V. 4 (8), pp. 535–539.
28. Kogarko L. N., Williams C. T., Woolley A. R. Chemical evolution and petrogenetic implications of loparite in the layered, apatitic Lovozero complex, Kola Peninsula, Russia, *Mineralogy and Petrology*, 2002, V. 74 (1), pp. 1–24.
29. Kravchenko S. M., Pokrovsky B. G. The Tomtor alkaline ultrabasic massif and related REE-Nb deposits, northern Siberia, *Economic geology*, 1995, V. 90 (3), pp. 676–689.
30. Lapin A. V., Tolstov A. V., Kulikova I. M. Distribution of REE, Y, Sc, and Th in the unique complex rare-metal ores of the Tomtor deposit, *Geochemistry International*, 2016, V. 54 (12), pp. 1061–1078.
31. Le Bas M. J., Kellere J., Kejie T., Wall F., William C. T., Peishan Z. Carbonatite dykes at Bayan Obo, inner Mongolia, China, *Mineralogy and Petrology*, 1992, V. 46 (3), pp. 195–228.
32. Long K. R., Van Gosen B. S., Foley N. K., Cordier D. The principal rare-earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective, *Non-Renewable Resource Issues*, 2012, pp. 131–155.
33. Lottermoser B. G. Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia, *Lithos*, 1990, V. 24 (2), pp. 151–167.
34. Muiños S. B., Hein J. R., Frank M., Monteiro J. H., Gaspar L., Conrad T., Abrantes F. Deep-sea Fe-Mn crusts from the northeast Atlantic Ocean: composition and resource considerations, *Marine georesources and geotechnology*, 2013, V. 31 (1), pp. 40–70.
35. Peiravi M., Dehghani F., Ackah L., Baharlouei A., Godbold J., Liu J., Mohanty M., Ghosh T. A review of rare-earth elements extraction with emphasis on non-conventional sources: Coal and coal byproducts, iron ore tailings, apatite, and phosphate byproducts, *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2020, V. 38, pp. 1–26.
36. Rahiminejad A. H., Zand-Moghadam H. Synsedimentary formation of ooidal ironstone: an example from the Jurassic deposits of SE central Iran, *Ore Geology Reviews*, 2018, V. 95. – P. 238–257.
37. Rudmin M., Mazurov A., Banerjee S. Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, South-East Western Siberia, *Marine and Petroleum Geology*, 2019, V. 100, pp. 309–325.
38. Shaltami O. R., Fiannacca P., Fares F. F., Oshebi F. M. E., Siasia G. D., Errishi H. Geochemistry of iron ore at Wadi As Shati, SW Libya: implications on origin, depositional environment, paleo-oxygenation, paleoclimate and age, *Proceeding*

- Book of 14th Biennial Meeting, SGA. Quebec, 2017, pp. 37–50.*
39. Singh Y. Rare-earth elements resources: Indian context, *Springer Nature Switzerland AG*, 2020, 410 p.
40. Sokol E. V., Kokh S. N., Kozmenko O. A., Nekipelova A. V., Rudmin M., Khvorov P. V., Artemyev D. A. Geochemistry and mineralogy of rare-earth elements in high-phosphorus ooidal ironstones: a case study of the Kamysh-Burun deposit (Azov-Black Sea iron Province), *Ore Geology Reviews*, 2020, 103827.
41. Taylor S. R., McLennan S. M. The continental crust: its evolution and composition, *London, Blackwell*, 1985, 312 p.
42. Wall F. Rare-earth element, *Critical Metals Handbook*, New York, John Wiley and Sons, 2014, pp. 312–339.
43. Wang J., Shen S., Kang J., Li H., Guo Z. 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*, 2010, V. 45, pp. 1624–1631.
44. Wu C., Yuan Z., Bai G. Rare earth deposits in China, Rare-earth minerals chemistry, origin and ore deposits, New York, Chapman and Hall, *The Mineralogical Society Series*, 1996, pp. 281–310.
45. Wübbeke J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry, *Resources Policy*, 2013, V. 38 (3), pp. 384–394.
46. Xu C., Campbell I. H., Kynicky J., Allen C. M., Chen Y., Huang Z., Qi L. Comparison of the Daluxiang and Maoniuping carbonatitic REE deposits with Bayan Obo REE deposit, China, *Lithos*, 2008, V. 106 (1–2), pp. 12–24.
47. Yang J., Torres M., McManus J., Algeo T. J., Hakala J. A., Verba C. Controls on rare-earth element distributions in ancient organic-rich sedimentary sequences: role of post-depositional diagenesis of phosphorus phases, *Chemical Geology*, 2017, V. 466, pp. 533–544.

Авторы

Некипелова Анна Владиславовна

младший научный сотрудник¹
nekipelova@igm.nsc.ru

Сокол Элина Владимировна

доктор геолого-минералогических наук
ведущий научный сотрудник¹
sokol@igm.nsc.ru

Кох Светлана Николаевна

кандидат геолого-минералогических наук
старший научный сотрудник¹
zateeva@igm.nsc.ru

Филиппова Ксения Александровна

кандидат геолого-минералогических наук
научный сотрудник²
kseniyafil@yandex.ru

¹Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск, Россия

²Южно-Уральский федеральный научный центр
минералогии и геоэкологии УрО РАН,
г. Миасс, Россия

Authors

Anna V. Nekipelova

Junior Researcher¹
nekipelova@igm.nsc.ru

Elina V. Sokol

DrSc
Leading Researcher¹
sokol@igm.nsc.ru

Svetlana N. Kokh

PhD
Senior Researcher¹
zateeva@igm.nsc.ru

Ksenia A. Filippova

PhD
Researcher²
kseniyafil@yandex.ru

¹V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, Russia

²South Ural Federal Research Center for Mineralogy
and Geoecology, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Miass, Russia