

УДК 553.2

DOI: 10.24930/1681-9004-2022-22-6-847-858

Аутигенная титановая минерализация как отражение гальмиролиза карбонатно-сульфидно-гиалокластитовых осадков на колчедановых полях Урала

Н. Р. Аюпова¹, В. В. Масленников¹, В. В. Шиловских²

¹Институт минералогии, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Ильменский заповедник, 456317, г. Миасс, Челябинская область, e-mail: aypova@mineralogy.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, ресурсный центр “Геомодель”, 198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 24.10.2022 г., принята к печати 16.11.2022 г.

Объект исследования. Изучены горизонты окисдно-железистых отложений колчеданных месторождений Урала. **Цель работы** – оценка поведения титана в процессах гальмиролитического преобразования и литогенеза известковистых гиалокластитов и карбонатно-сульфидно-гиалокластитовых осадков. **Материалы и методы.** Исследованы микротекстуры агрегатов аутигенных минералов Ti (анатаз, рутил, титанит) в джасперитах и госсанитах из разных колчеданных месторождений Урала. Для идентификации минералов использованы микроскопические и электронно-микроскопические методы исследований, а также дифракция отраженных электронов. **Результаты.** Установлено, что при частичном гальмиролизе известковистых гиалокластитов происходил вынос Ti с формированием каемок аутигенного анатаза в краевых частях гематитизированных гиалокластов. При полном превращении гиалокластитов в гематит-кварцевые джаспериты аутигенные минералы Ti исчезали. В госсанитах (гематит-кварцевых и гематит-хлоритовых продуктах субмаринного окисления карбонатно-сульфидно-гиалокластитовых осадков) Ti концентрировался в виде аутигенных рутила и титанита. Судя по обилию бактериоморфных структур в корродированных гиалокластах, гальмиролиз происходил при участии бактерий. **Выводы.** Источником вещества для образования титановых минералов в окисдно-железистых отложениях служил гиалокластический материал. Гальмиролиз карбонатно-гиалокластитовых осадков с формированием джасперитов происходил в щелочных условиях, благоприятных для переноса Ti в виде гидроксокарбонатных комплексов. Образование рутила вместо анатаза связано с более низкими значениями pH (<5) среды минералообразования, обязанными окислению пирита в продуктах гальмиролиза гиалокластитов, смешанных с сульфидами. Титанит образовался в результате перераспределения ранее образованных Ti-содержащих фаз. Полученные результаты исследований решают фундаментальную проблему мобильности Ti в условиях гальмиролиза гиалокластитов в отличие от иммобильности этого элемента в гидротермальных процессах.

Ключевые слова: анатаз, рутил, титанит, железистые отложения, гематит-кварцевые, гальмиролиз–диагенез–метагенез, колчеданные месторождения, Урал

Источник финансирования

Исследования проведены по проекту РНФ “Создание минералого-геохимической теории гальмиролиза как фактора субмаринного железнакопления в осадочно-вулканогенных палеобассейнах” (№ 22-17-00215). Использован фактический материал, собранный при проведении полевых работ по госбюджетной теме Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (№ 122031600292-6)

Authigenic Ti mineralization as an indicator of halmyrolysis of carbonate-sulfide-hyaloclastite sediments in Urals massive sulfide deposits

Nuriya R. Ayupova¹, Valerii V. Maslennikov¹, Vladimir V. Shilovskikh²

¹Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Ilmeny State Reserve, Chelyabinsk district, Miass 456317, Russia, e-mail: aypova@mineralogy.ru

²St. Petersburg State University, Resource Center “Geomodel”, 1 Ul'yanovskaya st., Peterhof, St. Petersburg 198504, Russia

Received 24.10.2022, accepted 16.11.2022

Для цитирования: Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Шиловских В.В. (2022) Аутигенная титановая минерализация как отражение гальмиролиза карбонатно-сульфидно-гиалокластитовых осадков на колчедановых полях Урала. *Литосфера*, 22(6), 847–858. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-6-847-858>

For citation: Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Shilovskikh V.V. (2022) Authigenic Ti mineralization as an indicator of halmyrolysis of carbonate-sulfide-hyaloclastite sediments in Urals massive sulfide deposits. *Lithosphere (Russia)*, 22(6), 847–858. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-6-847-858>

Research subject. The horizons of ferruginous sedimentary rocks in the massive sulfide deposits of the Urals. **Aim.** To estimate the Ti behavior upon halmyrolytic transformation and lithogenesis of calcareous hyaloclastites and carbonate-sulfide-hyaloclastite sediments. **Materials and methods.** Microtextures of authigenic aggregates of Ti minerals (anatase, rutile, titanite) in jasperites and gossanites of various Urals massive sulfide deposits were studied. The minerals were identified using microscopic and electron microscopic methods, as well as electron back-scattered diffraction. **Results.** Upon partial halmyrolysis of calcareous hyaloclastites, Ti was removed with the formation of authigenic anatase rims around hematitized hyaloclasts. The full transformation of hyaloclastites to hematite-quartz jasperites resulted in decomposition of authigenic Ti minerals. Authigenic rutile and titanite formed in gossanites (hematite-quartz and hematite-chlorite products of submarine oxidation of calcareous sulfide-hyaloclastite sediments). The occurrence of abundant bacteriomorphic structures in corroded hyaloclasts indicates a significant role of bacteria in halmyrolysis. **Conclusions.** Titanium for the formation of Ti minerals in ferruginous sediments was sourced from hyaloclastites. The halmyrolysis of calcareous hyaloclastite sediments and related formation of jasperites occurred under alkaline conditions favorable for the transportation of Ti in the form of hydroxycarbonate complexes. The formation of rutile instead of anatase was associated with lower pH values (<5) due to oxidation of pyrite in sulfide-bearing hyaloclastite sediments. Titanite formed as a result of further alteration of Ti-bearing phases. Our results solve the fundamental problem of Ti mobility during halmyrolysis of hyaloclastites, which contradicts its commonly accepted immobility in hydrothermal processes.

Keywords: anatase, rutile, titanite, ferruginous rocks, hematite-quartz, halmyrolysis-diagenesis-metagenesis, massive sulfide deposits, Urals

Funding information

The mineralogical study was supported by the Russian Science Foundation (project No. 22-17-00215). The field works were supported by state contract of the Institute of Mineralogy of the SU FRC MG UB RAS (No. 122031600292-6)

Acknowledgements

The authors are sincerely grateful to anonymous reviewers and the handling editor Valeriy V. Murzin for their valuable recommendations, which helped us to improve the manuscript.

ВВЕДЕНИЕ

На колчеданных месторождениях Урала и за их пределами широко распространены яшмовидные оксидно-железистые породы и яшмы. Значительная часть исследователей считает их эксгальционными образованиями, используя в качестве аргумента высокие значения известного модуля Н.М. Страхова $(Fe + Mn)/Ti$, основанного на инертности Ti в гидротермальных и субмаринных условиях (Зайкова, 1991). Однако еще в 1936 г. Л.С. Либрович считал яшмы продуктами взаимодействия вулканического пепла с морской водой (1936). Ранее роль гальмиролиза – “подводного выветривания” – как совокупности процессов механического, химического и биохимического преобразования вулканокластитов на поверхности морского дна и формирования гематитовых железных руд была рассмотрена К. Хюммелем (Hümmel, 1922). Гальмиролитическая природа оксидно-железистых пород, распространенных в колчеданоносных районах Урала, подтвердилась дальнейшими исследованиями (Пуркин, Денисова, 1987). Хотя содержания Ti в оксидно-железистых отложениях сильно варьируют (Maslennikov et al., 2012), о его подвижности в условиях гальмиролиза и литогенеза осадков известно мало. Решить эту проблему можно было бы на основе изучения последовательности и форм нахождения минералов Ti.

Для осадочных образований известны лишь единичные работы, в которых рассматриваются вари-

анты формирования аутигенных минералов Ti на стадии диагенеза (Merino, 1975; Morad, Aldahan, 1982; Morton, Humphreys, 1983; Liu et al., 2019). Предполагается, что Ti, входящий в структуру титаносодержащих силикатных минералов в осадках, выделяется в результате их разложения и выпадает в порах в виде аутигенных оксидов (Mader, 1980; Morad, 1986; Valentine, Commeau, 1990). В ряде работ рассматриваются осаждение нанокристаллов анатаза, их рост и агломерация в поровой воде в сочетании с растворенными органическими компонентами (Sabyrov, Adamson, 2014; Schulz et al., 2016). Экспериментальными работами установлено, что низкотемпературный анатаз по мере повышения температуры (~270–300°C) минералообразующей среды может трансформироваться в рутил (Zhang, Banfield, 2000; Parnell, 2004). В целом известно, что рутил является более стабильным минералом Ti в различных *P-T* условиях минералообразования (Smith et al., 2009). Присутствие титанита в осадочных породах связывают с их метаморфическими преобразованиями в условиях цеолитовой, пренит-пумпеллиитовой или хлоритовой субфаций (Merino, 1975; Liou et al., 1987; Force, 1991). Осаждение аутигенного титанита как результат высвобождения Ca, Si и Ti при преобразовании фрагментов вулканической породы (при $T > 100^\circ\text{C}$) задокументировано в вулканокластических песчаниках и аргиллитах (Van Panhuys-Sigler, Trewin 1990; Milliken, 1992). Таким образом, разложение силикатов и выделение Ti в раствор, скорее всего, про-

исходит на стадиях как гальмиролиза, так и диагенеза и раннего метаморфизма и сопровождается появлением аутигенной титановой минерализации.

В данной статье рассмотрены распределение и формы нахождения Ti в окисдно-железистых отложениях палеозойских колчеданных месторождений Урала в целях выявления особенностей его поведения в процессах гальмиролиза и постгальмиролитического преобразования гиалокластитов с примесью известковистого и сульфидного материалов. Выявление микротекстурно-структурных особенностей и последовательности образования минералов Ti в ассоциации с биогенными структурами позволяет установить новые детали подвижности элементов-гидролизатов в процессах накопления окисдного железа.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ

Силурийско-девонские колчеданные месторождения Урала расположены в Тагильско-Магнитогорской металлогенической зоне. Первичная форма большинства рудных залежей проста: они представляют собой массивные линзовидные рудные тела с длинными шлейфами обломочных сульфидных осыпей, в которых сохранились трубы черных курильщиков и фрагменты гидротермальных оазисов (Масленников, Зайков, 1991; Maslennikov et al., 2009; Масленников и др., 2017; Georgieva et al., 2021). Неотъемлемой частью колчеданных месторождений являются горизонты кремнисто-железистых отложений, расположенные на разных литостратиграфических уровнях: либо в составе базальтовых или дацитовых вулканогенно-осадочных толщ, либо в непосредственной пространственной связи с рудными телами (Maslennikov et al., 2012) (рис. 1). Выделяют два типа кремнисто-железистых пород – джаспериты и госсаниты (Масленников, 1999, 2006; Зайков, 2006; Масленников, Аюпова, 2007; Maslennikov et al., 2012), которые сопоставимы с окисдно-железистыми образованиями из разных колчеданных месторождений мира (Constantinou, Govett, 1973; Kalogeropoulos, Scott, 1983; Peter, Goodfellow, 1996; Grenne, Slack, 2003, 2005; Hollis et al., 2015) и современных гидротермальных полей (Alt, 1988; Herzig et al., 1991; Hekinian et al., 1993; Fallon et al., 2017).

Джаспериты пространственно связаны с гиалокластитами и представляют собой оранжево-красные кварц-гематитовые породы с микробрекчиевой текстурой и признаками замещения гиалокластов кремнисто-железистым материалом (Масленников, 1999, 2006; Масленников, Аюпова, 2007; Maslennikov et al., 2012). Они образуют стратиформные линзы, пласты, прослои и характеризуются постепенным латеральным переходом в гематитизированные гиалокластиты (Maslennikov et al., 2012). Нитевидные, сферические, микростромато-

литовые бактериальные структуры предполагают важную роль бактерий в процессах формирования джасперитов (Аюпова, Масленников, 2012; Maslennikov et al., 2012; Аюпова et al., 2017).

Госсаниты считаются литифицированными продуктами гальмиролиза – подводного выветривания сульфидных отложений (Масленников, Зайков, 1991; Масленников, 1999, 2006; Зайков, 2006; Maslennikov et al., 2012). Обычно госсаниты залегают над рудными телами, а на их флангах наблюдается переслаивание госсанитов, градиционно-слоистых сульфидных турбидитов и хлоритизированных гиалокластитов (Maslennikov et al., 2012; 2019). Как правило, госсаниты состоят из окисленных в различной степени обломочных сульфидов и хлоритизированных гиалокластов (Maslennikov et al., 2012, 2019; Аюпова et al., 2017). Контакт госсанитов с подстилающими сульфидами постепенный из-за неравномерного окисления обломочных сульфидов. С удалением от рудных тел госсаниты обычно теряют типичный пурпурный цвет, в них исчезают реликтовые сульфиды и они приобретают структурно-текстурные признаки джасперитов и яшм (Maslennikov et al., 2012). Считается, что находки фрагментов гематитизированных трубчатых червей и различных нитевидных, трубчатых, сферических, строматолитоподобных бактериальных структур в госсанитах свидетельствуют о влиянии биоты на накопление железа в процессах их формирования (Maslennikov et al., 2012; Аюпова et al., 2017).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для минералого-геохимических исследований использованы образцы окисдно-железистых пород, отобранные при рудно-фациальном картировании рудных залежей в карьерах и шахтах колчеданных месторождений Урала. Определение их минерального состава и морфоструктурных особенностей проводилось на микроскопе Olympus BX51 с использованием темнопольного изображения (Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), г. Миасс, Россия). Химический состав минералов изучен с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments Xact (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Пределы обнаружения содержаний химических элементов не превышают 0.2 мас. %. Воспроизводимость определений составляет от 1 до 15 отн. %.

Образцы, содержащие Ti-минералы, исследовались методом дифракции отраженных электронов (electron back-scattered diffraction, EBSD) на СЭМ Hitachi S-3400N, оборудованном системой Oxford Instruments HKL NordlysNano в Ресурсном центре “Геомодель” (Научный парк, Санкт-Петербургский

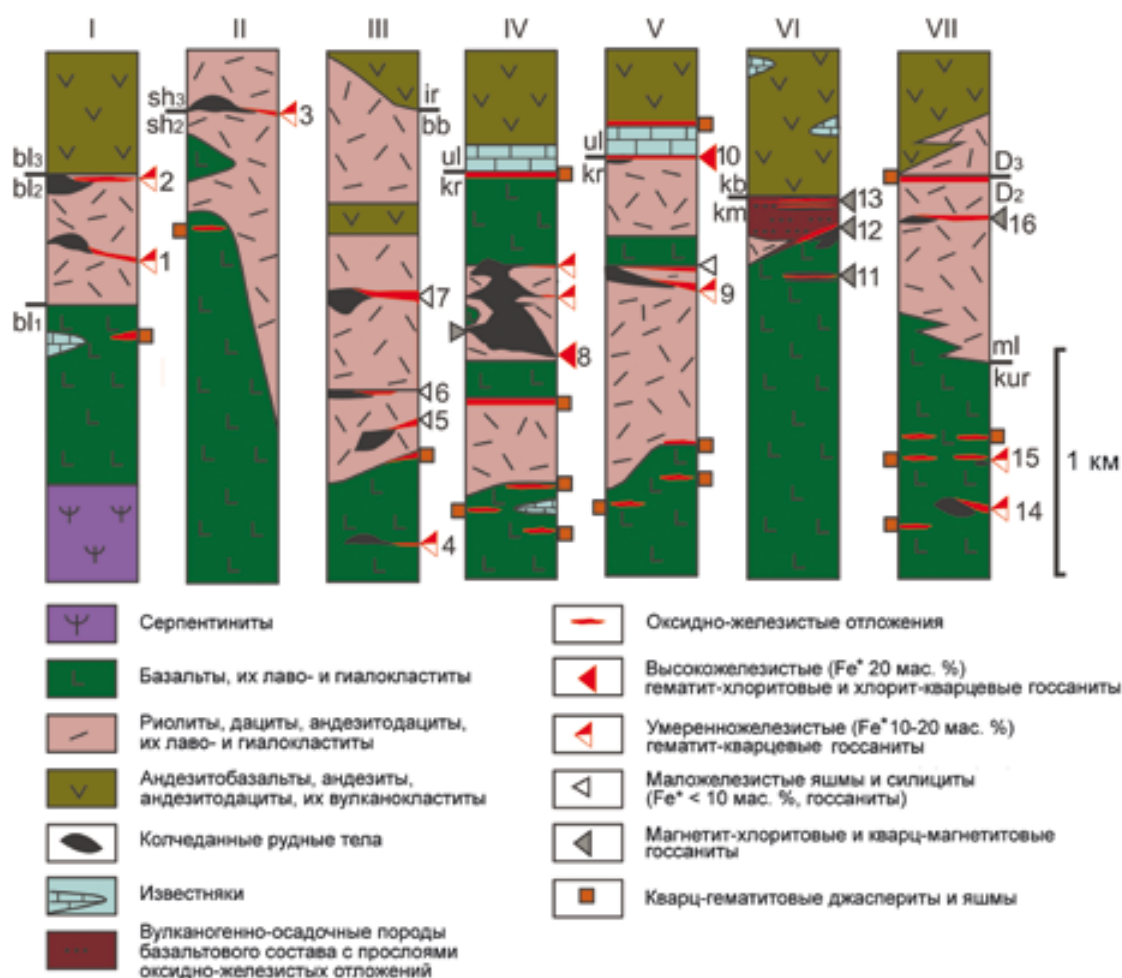


Рис. 1. Положение окисно-железистых отложений в колчедановых районах из разных палеогеодинамических зон.

Сакмарское окраинное море (I – Медногорский), Тагильская островная дуга (II – Карпинский), Магнитогорская островная дуга (III – Бурибайский, IV – Сибайский, V – Александринский), Домбаровский (VI – Домбаровский) и Западно-Мугоджарский (VII – Среднеорский, Верхнеорский, Берчогурский) задуговые бассейны. *Месторождения:* 1 – Блявинское, 2 – Яман Касинское, 3 – Валенторское, 4 – Бурибайское, 5 – Ташкулинское, 6 – Маканское, 7 – Октябрьское, 8 – Ново-Сибайское, 9 – Александринское, 10 – Бабарыкинское, 11 – Летнее, 12 – Осеннее, 13 – Зимнее, 14 – Жарлы Аша, 15 – Приорское, 16 – Лиманное). *Свиты* (Маслов, Артюшкова, 2010): bl – блявинский (S_2ld); sh – шемурский (S_2ld); bb – баймак-бурибайский (D_1); ir – ирендский (D_2); kr – карамалыташский и александринский (D_2e-gv); ul – улутауский (D_{2-3}); km – киэмбайский (D_1); kb – кукбуктинский (D_1); kur – куркудукский (D_{1-2}); ml – мильашинский (D_2e-gv). $Fe^* = Fe_2O_3$.

Fig. 1. Position of ferruginous sedimentary rocks in VMS regions from different paleogeodynamic zones.

Sakmara marginal sea (I – Mednogorsk), Tagil arc (II – Karpinsk), Magnitogorsk arc (III – Buribai, IV – Sibai, V – Aleksandrinka), Dombarovka back arc (VI – Dombarovka) and West Mugodzhary back arc (VII – Sredne-Orsk, Verkhne Orsk, Berchogur). *Deposits:* 1 – Blyava, 2 – Yaman Kasy, 3 – Valentorka, 4 – Buribai, 5 – Tashkula, 6 – Makan, 7 – Oktyabrskoe, 8 – Novy Sibai, 9 – Aleksandrinka, 10 – Babaryk, 11 – Letnee, 12 – Osennee, 13 – Zimnee, 14 – Zharly Asha, 15 – Priorskoe, 16 – Limannoe. *Formations* (Maslov, Artyushkova, 2010): bl – Blyava (Ludlow); sh – Shemoor (Ludlow); bb – Baymak-Buribai (Lower Devonian); ir – Irendyk (Eifelian); kr – Karamalytash and Aleksandrinka (Eifelian–Givetian); ul – Ulutau (Middle–Upper Devonian); km – Kiembai (Lower Devonian); kb – Kukbukta (Lower Devonian); kur – Kurkuduk (Lower–Middle Devonian); ml – Milyasha (Eifelian–Givetian).

государственный университет (СПбГУ), Санкт-Петербург, Россия). EBSD карты получены при ускоряющем напряжении 30 кВ и силе тока 1.5 нА со временем экспозиции 0.5 с усреднением 2 картин на точку при картировании и до 20 картин для получения индивидуальных картин, время экспози-

ции 40 м/с на карту. В качестве фаз сравнения использовали структурные модели анатаза, рутила и титанита из структурной базы данных для неорганических соединений (Inorganic Crystal Structure Database, ICSD). Для получения механически искаженной поверхности образец обрабатывали пря-

мым лучом аргоновой плазмы на травителе Oxford Instruments Ionfab300: экспозиция 10 мин, угол 45°, ускоряющее напряжение 500 В, ток 200 мА, диаметр луча 10 см (Научный парк, Ресурсный центр нанофотоники, СПбГУ, М.С. Ложкин). Данные об ориентации отдельных кристаллов в агрегатах анатаза показаны в виде цветовых схем Эйлера, полюсных фигур и карт плотности распределения ориентировок.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Минералы Ti в ассоциации с гиалокластами

В *джасперитах* встречаются реликтовые фрагменты гиалокластов в гематит-кварцевых обособлениях. Эти фрагменты хлоритизированы и содержат многочисленные глобулы (размер менее 1 мкм), состоящие из Ti-фаз (рис. 2а, б). По мере гематитизации в краевых частях гиалокластов образуется кайма (толщиной до 9 мкм) бело-голубоватого цвета, обогащенная Ti-фазами. С появлением кристаллических Ti-фаз в этих зонах голубоватый тон становится насыщенным, вплоть до темно-синего. Формирование гематитизированных псевдоморфоз по гиалокластам сопровождается образованием более крупных хорошо оформленных глобул (диаметром до 60 мкм), иногда кристаллов дипирамидального (с появлением пинокоида) и призматического облика из тонкодисперсных хлорит-анатазовых агрегатов вне псевдоморфоз (рис. 2в, г). Определение анатаза подтверждается EBSD исследованиями (рис. 3). На картах распределения химических элементов в анатазе отчетливо рассматриваются микровключения хлорита, а также отмечается равномерное распределение Si, Al, Fe, Mg и Mn по всему объему анатаза (см. рис. 3А). Количественный анализ анатаза показывает присутствие в его составе незначительных содержаний Al_2O_3 (1.13–1.78), SiO_2 (0.12–0.53) и FeO (0.49–1.64). При этом в составе хлорита определены варьирующие содержания TiO_2 (10.33–13.14 мас. %) за счет снижения содержаний Al_2O_3 (17.40–17.78 мас. %), SiO_2 (21.14–22.13), FeO (21.34–23.10) и MgO (12.18–12.75 мас. %). В основной кварц-гематит-хлоритовой массе в ассоциации с анатазом установлены аутигенные кальцит, апатит и минералы РЗЭ (бастнезит и монацит). Полное замещение гиалокластического материала тонкодисперсными гематит-кварцевыми агрегатами с формированием джасперитов сопровождается исчезновением Ti-минерализации.

В *кварц-гематитовых* и *хлорит-гематитовых госсанитах*, содержащих реликтовые сульфиды, отмечаются единичные кристаллы анатаза, а основными минералами Ti являются рутил и титанит.

Рутил представлен скоплениями удлиненных кристаллов в анатазовых глобулах, в которых срощенные рутиловые призмы часто сливаются между

собой, образуя веерообразные агрегаты (рис. 2д). В интерстициях кристаллов рутила диагностируются кристаллиты анатаза. В основной хлорит-кварц-гематитовой массе наблюдается тесная ассоциация рутила с апатитом и монацитом.

Титанит обычно образует ксеноморфные светло-коричневые агрегаты в основной кварц-хлорит-гематитовой массе. В отраженном свете титанит прозрачный с бледно-желтоватым оттенком и блеском от алмазно-металлического до металлического. Для титанита характерна ассоциация с хлоритом, эпидотом, апатитом и РЗЭ-содержащими минералами (монацитом, ксенотимом, алланитом) (рис. 2е). В составе титанита наблюдаются примеси, мас. %: Al_2O_3 – 5.24–8.38, FeO – 0.91–1.50, V_2O_5 – 0.42–0.87, F – 0.91–1.50.

Биоморфные структуры в гиалокластах

Изменения гиалокластов в железистых отложениях в большинстве случаев сопровождаются следами бактериальной жизнедеятельности. Бактериальные структуры представляют собой слегка наклонные микроканалы гантелевидной формы, заполненные кварцем, апатитом и Ti-фазами (рис. 2ж). В гематитизированных гиалокластах с бактериальными структурами наблюдается образование внешней хлоритовой зоны темно-зеленого, почти черного цвета с включениями кварца, кальцита и апатита. Вдоль хлоритовой зоны развиваются плотные пятна неправильной формы анатаза синеватого оттенка в тесной ассоциации с гематитизированными нитевидными и трубчатыми структурами (≈ 4 мкм в диаметре и до 150 мкм в длину) (рис. 2з). Эти изменения в гиалокластах развиваются неравномерно, часто несимметрично и сходны с коррозионными бактериальными текстурами.

В основной железистой массе наблюдаются строматолитоподобные образования, представляющие собой хлоритовый материал, который постепенно замещается гематит-карбонатно-кварцевым агрегатом, насыщенным включениями анатаза. Агрегаты анатазовых кристаллитов в тесной ассоциации с апатитом, карбонатами и РЗЭ фосфатами также наблюдаются в каналах гематитизированных трубчатых организмов (рис. 2и).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Минералогические исследования оксидно-железистых отложений показывают, что источником Ti, необходимого для образования собственных минеральных фаз, является гиалокластический материал. Присутствие агрегатов аутигенного анатаза в каймах частично гематитизированных гиалокластов или глобул/кристаллов анатаза вокруг псевдоморфоз по гиалокластам свидетельствует о подвижности Ti при их формировании. Процессы

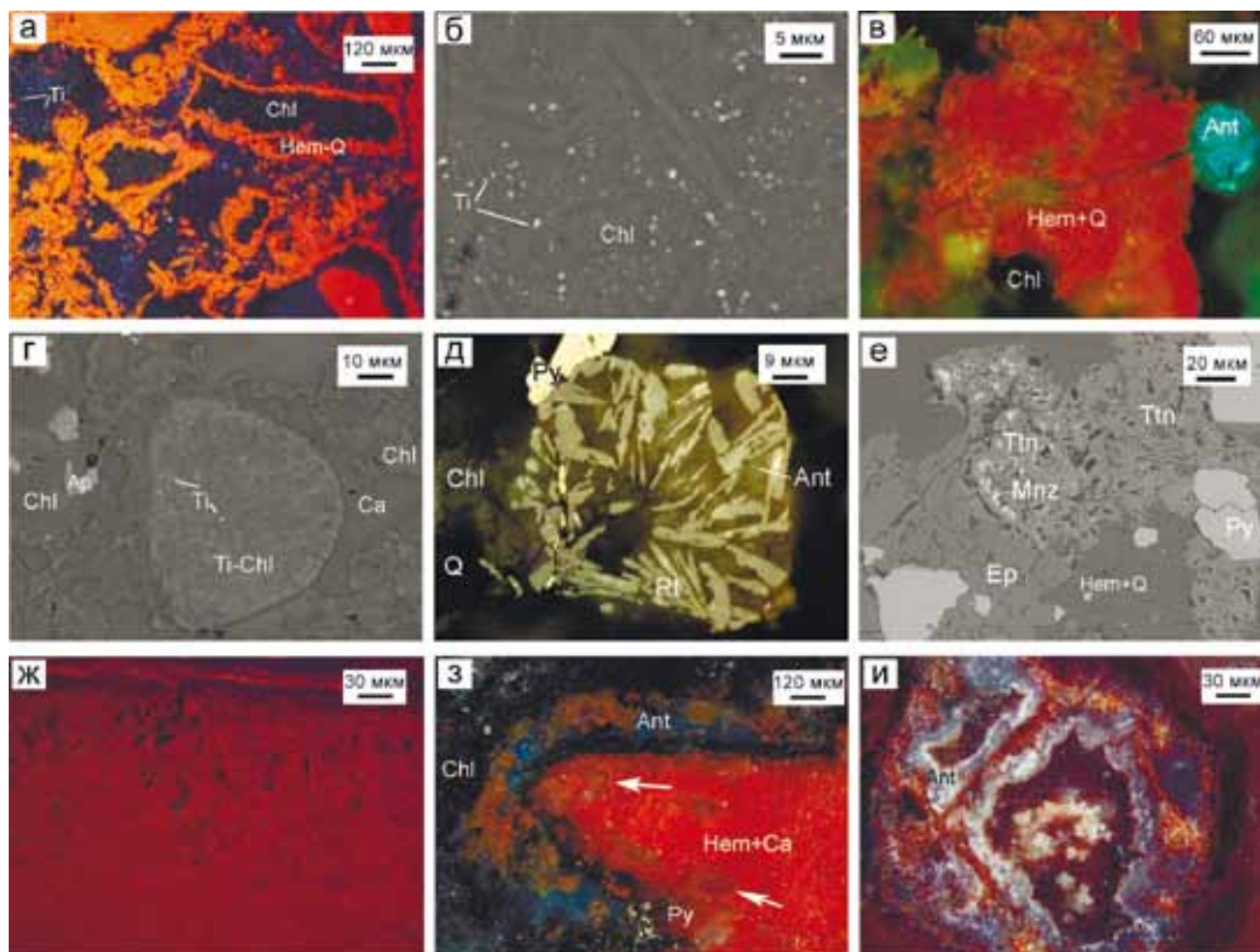


Рис. 2. Ti-фазы в окисдно-железистых отложениях.

а – частично гематитизированные гиалокласты (в центре железистый хлорит (FeO – 30.00–33.24 мас. %) с тонкими включениями Ti-фаз; б – деталь рис. “а”; в – анатазовая глобула рядом с гематитизированным гиалокластом; г – тонкодисперсные анатаз-хлоритовые взаимопрорастания в глобуле анатаза; д – кристаллы рутила с кристаллитами анатаза в интерстициях; е – титанит–эпидотовая ассоциация в основной гематит-кварцевой массе; ж – бактериальные структуры в краевой части гиалокластов; з – анатазовая кайма вокруг гематитизированного гиалокласта (включения трубчатых организмов указаны стрелками); и – скопления анатаза в канале трубчатых организмов. а, в, ж – отраженный свет, темнопольное изображение; б, г, е – СЭМ-фото. Ti – Ti-фазы, Ant – анатаз, Rt – рутил, Ttn – титанит, Chl – хлорит, Hem + Q – гематит-кварцевые агрегаты, Ca – кальцит, Q – кварц, Py – пирит, Ep – эпидот, Mnz – монацит.

Fig. 2. Ti-phases in ferruginous sediments.

а – partly hematitized hyaloclasts (Fe-rich chlorite (30.00–33.24 wt % FeO) in the core with fine inclusions of Ti phases); б – detail of Fig. “а”; в – anatase globule near hematitized hyaloclast; г – finely dispersed anatase-chlorite intergrowths in the anatase globule; д – rutile crystals with interstitial anatase crystallites; е – titanite-epidote assemblage in hematite-quartz groundmass; ж – bacterial structures in the marginal part of hyaloclasts; з – anatase rim around hyaloclasts with relic tubular organisms (arrow); и – anatase aggregates inside the tubular organisms. а, в, ж – reflected light, dark field; д – reflected light; б, г, е – SEM image. Ti – Ti-phases, Ant – anatase, Rt – rutile, Ttn – titanite, Chl – chlorite, Hem + Q – hematite-quartz aggregates, Ca – calcite, Q – quartz, Py – pyrite, Ep – epidote, Mnz – monazite.

гальмиролиза и диагенеза гиалокластитов связаны с растворением и уплотнением вулканических стекол, заполнением поровых пространств и замещением первичной стекловидной основной массы новообразованными минералами (Fisher, Schmincke, 1984; Marsaglia, Tazaki, 1992). Это связано с тем, что в процессах трансформации гиалокластитов все

элементы гиалокластов становятся подвижными, при этом расстояние переноса элементов из стекла в большей степени зависит от возможности формирования аутигенных минералов. При изменении гиалокластов потери Na_2O постоянны и согласуются с выносом щелочей в морскую воду независимо от хода реакции, потери Si, Mg и Ca уменьшаются

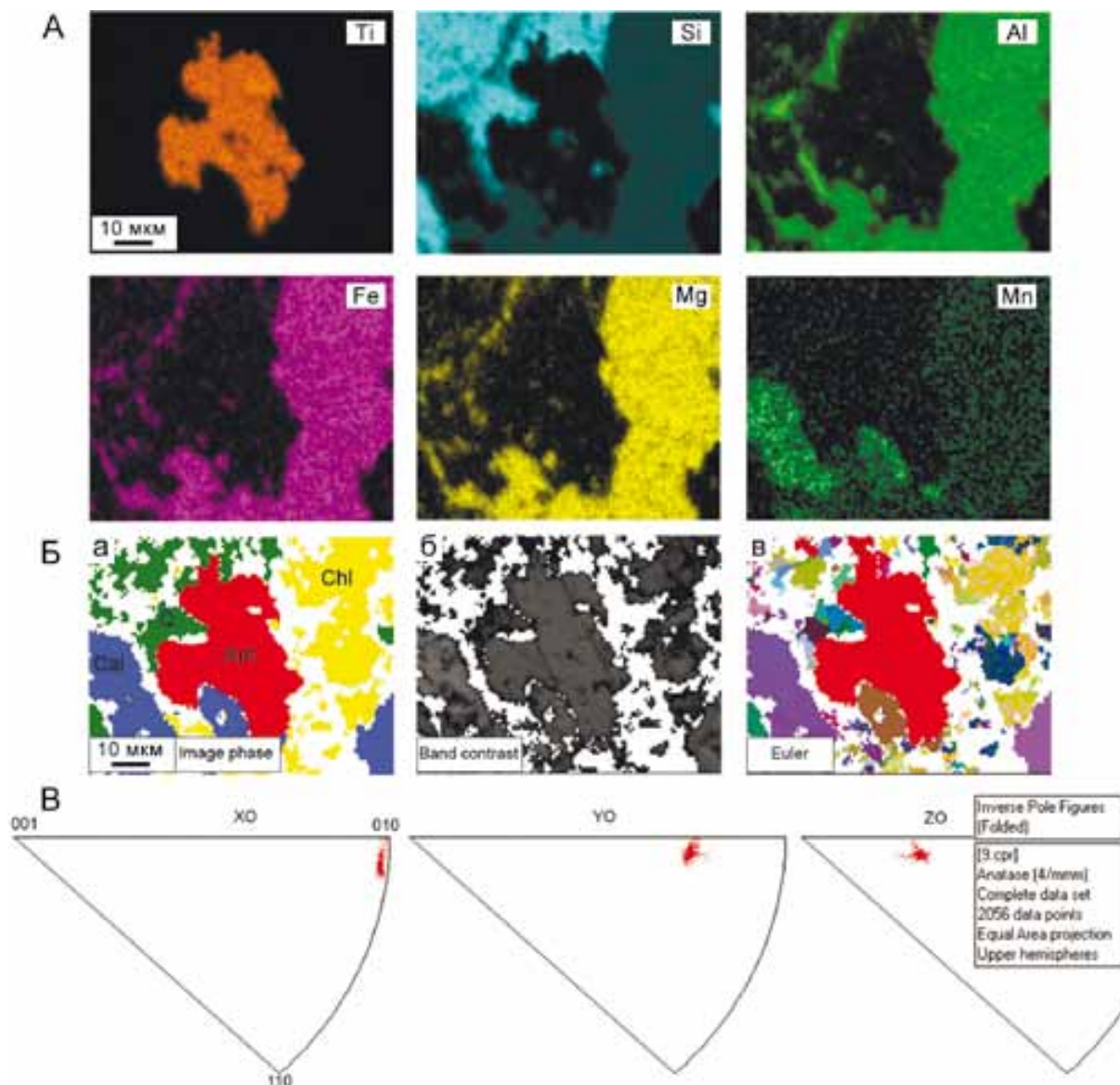


Рис. 3. Карты распределения элементов (Ti, Si, Al, Fe, Mg, Mn) в анатазе (А), EBSD карты (Б) и полюсные фигуры, отражающие ориентировку кристаллической структуры анатаза (В).

а – распределение минеральных фаз на выделенном участке, б – контраст полос Кикучи, в – ориентировка кристаллических структур на цветовой схеме Эйлера.

Fig. 3. Distribution of elements (Ti, Si, Al, Fe, Mg, Mn) in anatase (A), EBSD images of anatase (Б) and pole figures reflecting the orientation of the crystal structure of anatase (B).

a – distribution of mineral phases, б – Kikuchi band contrast, в – orientation of crystal structures on Euler color image.

по мере ускорения реакции, а потери Ti и Al незначительны (Daux et al., 1994). Обилие оксигидроксидов железа может отражать окисление Fe^{2+} при преобразовании стекол в глинистый материал и накопление окисных железистых агрегатов. Некоторые авторы отмечают, что при разложении стекла одновременно с накоплением Fe происходит пассивное обогащение Ti (Zhou, Fyfe, 1989), а потери Si и Al пропорциональны накоплению Fe и Ti (Staudigel,

Hart, 1983). Тонкодисперсные анатаз-хлоритовые частицы в глобулах (см. рис. 2г) могут свидетельствовать о том, что Ti в процессах гальмиролиза гиалокластов, вероятно, удерживается глинистыми фазами за счет абсорбции и сопровождается осаждением анатаза в виде зерен нано- и микро размеров по мере литификации и диагенеза глинистых агрегатов. Последующее истощение Ti “окисленных” гиалокластитов можно объяснить его подвижно-

стью в щелочных окислительных условиях (Агапова и др., 1989).

Присутствие коррозионных биогенных структур в гиалокластах и интенсивное накопление апатита в окисдно-железистых отложениях предполагают микробное посредничество в деградации гиалокластического материала. Соединения Ti в этой ассоциации могут отражать воздействие органического вещества на его подвижность в низкотемпературных условиях гальмиролиза, способствуя увеличению связывания Ti с глинистыми минералами и выделению его собственных минералов в последующих процессах преобразования. Накопление Ti в каналах трубчатых организмов также показывает, что элемент мог быть мобилизован в поровых растворах, богатых органическим веществом. Так, известно о накоплении Ti в процессах микробного изменения океанического базальтового стекла (Banerjee et al., 2006). Биоизмененные структуры аналогичного происхождения и морфологии, но почти полностью заполненные мелкозернистым титанитом, отмечены в некоторых древних метабазальтах (Izawa et al., 2019). Образование анатаза в ассоциации с апатитом и каолинитом при изменении вулканического стекла описано на гидротермальном поле Пакманус, Тихий океан (Glorgetti et al., 2006).

Термодинамические расчеты показывают, что анатаз более стабилен при низких температурах, чем рутил (Muscat et al., 2002), и образуется в водной среде (Schulz et al., 2016). В природных условиях стабильность и рост оксидов Ti контролируется значением pH. Образование анатаза в процессах гальмиролиза карбонатно-гиалокластитовых осадков указывает на значения $\text{pH} > 5$ (Zhang, Banfield, 2000). Возрастание значений pH до 8 и более по мере окисления гиалокластов с формированием джасперитов (Maslennikov et al., 2012), вероятно, способствовало дестабилизации анатаза, выносу Ti и его переносу, например, в составе гидроксокарбонатных комплексов (Агапова и др., 1989).

Образование более стабильного рутила в кварц-гематитовых и хлорит-гематитовых госсанитах, вероятно, связано с кислыми условиями минералообразования, появившимися за счет окисления сульфидных обломков. Известно, что рутил более стабилен, чем анатаз, при низких значениях pH (3–6) (Zhang, Banfield, 2000). Оптические исследования показывают, что в госсанитах анатаз замещается рутилом, при этом скорость превращения анатаза в рутил возрастает с повышением температуры (Smith et al., 2009; Hanaor, Sorrell, 2011). Образование кристаллов рутила за счет собирательной перекристаллизации тонкодисперсных агрегатов TiO_2 и анатаза на стадии катагенеза отмечено в соленосных толщах (Чайковский и др., 2019).

Титанит является обычным аутигенным минералом в метабазальтах зеленосланцевой фации ме-

таморфизма, который формируется по мере преобразования базальтового стекла (Izawa et al., 2019). В госсанитах титанит ассоциирует с эпидотом, хлоритом, мусковитом и апатитом (например, Молодежное, Ново-Шемурское колчеданные месторождения). Присутствие хлорит-эпидотовых изменений может отражать прямое превращение стекла и глин в хлорит и эпидот при переходе стадии диагенеза в метаморфическую (Gifkins, Allen, 2001). Сочетание быстрой седиментации и обилия вулканического стекла в комплексе с сульфидами при формировании госсанитов могли привести к быстрой эволюции состава порового флюида (Gifkins, Allen, 2001). Титанит в госсанитах мог образоваться в результате модификации ранее существовавших Ti-фаз за счет перераспределения Ti в процессах диагенеза и низкоградного метаморфизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что источником для образования аутигенных минералов Ti в железистых отложениях колчеданных месторождений Урала является гиалокластический материал. Трансформация гиалокластов и мобилизация Ti происходила при активной микробной деятельности в процессах гальмиролиза–диагенеза. В процессах гальмиролиза гиалокластитов отложение аморфных Ti-фаз и их раскристаллизация до анатаза происходили в слабощелочных условиях минералообразования. Повышение pH среды минералообразования и формирование джасперитов мобилизовали Ti из ранее отложенных аутигенных титансодержащих фаз с его переносом, вероятно, в виде гидроксокарбонатных комплексов. В госсанитах титановые минералы представлены рутилом и титанитом, которые являются результатом диа- и метагенетических процессов преобразования железистых осадков. Образование рутила в госсанитах вместо низкотемпературного анатаза связано с пониженным pH среды минералообразования из-за окисления пирита на стадии гальмиролиза–диагенеза. Титанит образовался в результате перераспределения ранних Ti-фаз и растворения карбонатного материала в процессе низкоградного метаморфизма. Судя по обилию биогенных структур в гиалокластах, формирование железистых отложений происходило при участии бактерий.

История появления и формирования минералов Ti в гиалокластитах, испытавших гальмиролиз, диагенез, а часто и метаморфизм, не является простой. Безусловно, Ti в ряде случаев оказывался подвижным на стадии гальмиролиза. Гальмиролиз известковистых гиалокластитов являлся триггером этого процесса, а на стадии локального диагенеза возникали первые собственные минералы Ti, которые по мере образования джасперитов “исчезали”. В случае формирования госсанитов

они, наоборот, концентрировались в гораздо больших количествах. Однако полное окисление сульфидного материала также сопровождается исчезновением минералов Ti, как в случае формирования джасперитов. Полученные данные открывают перспективы решения проблемы гальмиролитического формирования многих стратиформных железорудных месторождений, которые обеднены Ti по сравнению с магматическими и гидротермально-метасоматическими железными рудами.

Благодарности

Авторы искренне благодарны анонимным рецензентам и заместителю главного редактора В.В. Мурзину за ценные рекомендации, которые помогли нам улучшить рукопись.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агапова Г.Ф., Модников Е.М., Шмариович Е.М. (1989) Экспериментальное изучение поведения титана в термальных сульфидно-карбонатных растворах. *Геология рудн. месторождений*, (2), 73-79.
- Аюпова Н.Р., Масленников В.В. (2012) Биоминерализация в железисто-кремнистых отложениях колчеданных месторождений Урала. *Докл. АН*, **442**(5), 649-652.
- Зайков В.В. (2006) Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин (на примере колчеданоносных зон Урала и Сибири). М.: Наука, 428 с.
- Зайкова Е.В. (1991) Кремнистые породы офиолитовых ассоциаций (на примере Мугоджар). М.: Наука, 134 с.
- Либрович Л.С. (1936) Геологическое строение Кизило-Уртазымского района на Южном Урале. Л.; М.: ОНТИ НКТП СССР, 208 с.
- Масленников В.В. (1999) Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 388 с.
- Масленников В.В. (2006) Литогенез и колчеданообразование. Миасс: Ин-т минералогии, 384 с.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р. (2007) Кремнисто-железистые отложения Узельгинского рудного поля, Южный Урал. *Литосфера*, (4), 110-129.
- Масленников В.В., Зайков В.В. (1991) О разрушении и окисления на дне Уральского палеоокеаносульфидных холмов. *Докл. АН СССР*, **319**(6), 1434-1437.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Леин А.Ю., Целуйко А.С., Данюшевский Л.В., Ларж Р.Р., Симонов В.А. (2017) Критерии обнаружения фауны гидротермальных экосистем в рудах колчеданных месторождений Урала. *Литология и полез. ископаемые*, (3), 199-218. <https://doi.org/10.7868/S0024497X17030028>
- Маслов В.А., Артюшкова О.В. (2010) Стратиграфия и корреляция девонских отложений Магнитогорской мегазоны Южного Урала. Уфа: ДизайнПолиграф-Сервис, 288 с.
- Пуркин А.В., Денисова Т.А. (1987) Геологические критерии прогнозирования и поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам субмаринного выветривания базальтов. Свердловск: Уралгеология, 190 с.
- Чайковский И.И., Чайковская Е.В., Коротченкова О.В., Чиркова Е.П., Уткина Т.А. (2019) Аутигенные минералы титана и циркония Верхнекамского месторождения солей. *Геохимия*, **64**(2), 182-194.
- Alt J.C. (1988) Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Mar. Geol.*, **81**, 227-239.
- Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Tossalina S.G., Shilovsky O.P., Sadykov S.A., Hollis S.P., Danyushevsky L.V., Safina N.P., Statsenko E.O. (2017) Tube fossils from gossanites of the Urals VHMS deposits, Russia: authigenic mineral assemblages and trace element distributions. *Ore Geol. Rev.*, **85**, 107-130. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.08.003>
- Banerjee N.R., Furnes H., Muehlenbachs K., Staudigel H., de Wit M. (2006) Preservation of ~3.4–3.5 Ga microbial biomarkers in pillow lavas and hyaloclastites from the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **241**, 707-722. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.011>
- Constantinou G., Govett G.J.S. (1973) Geology, geochemistry, and genesis of Cyprus sulfide deposits. *Econ. Geol.*, **68**, 843-858.
- Daux V., Crovisier J.L., Hemond C., Petit J.C. (1994) Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4941-4954.
- Fallon E.K., Petersen S., Brooker R.A., Scott T.B. (2017) Oxidative dissolution of hydrothermal mixed-sulphide ore: An assessment of current knowledge in relation to seafloor massive sulphide mining. *Ore Geol. Rev.*, **86**, 309-337. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.028>
- Fisher R.V., Schmincke H.-U. (1984) Alteration of volcanic glass. *Pyroclastic rocks*. Berlin; Heidelberg; New York, Springer, 312-345.
- Force E.R. (1991) Geology of titanium-mineral deposits. *Geol. Soc. Amer. Spec. Papers*, **259**, 1-112.
- Georgieva M.N., Little C.T.S., Maslennikov V.V., Glover A.G., Ayupova N.R., Herrington R.J. (2021) The history of life at hydrothermal vents. *Earth-Sci. Rev.*, **217**, 103602. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103602>
- Giffkins C.C., Allen R.L. (2001) Textural and chemical characteristics of diagenetic and hydrothermal alteration in glassy volcanic rocks: Examples from the Mount Read Volcanics, Tasmania. *Econ. Geol.*, **96**, 973-1002.
- Glorgetti G., Monecke T., Kleeberg R., Hannington M.D. (2006) Low-Temperature Hydrothermal Alteration of Silicic Glass at the Pacmanus Hydrothermal Vent Field, Manus Basin: An XRD, SEM and AEM-TEM study. *Clays Clay Miner.*, **54**, 240-251.
- Grenne T., Slack J.F. (2003) Paleozoic and Mesozoic silica-rich seawater: Evidence from hematitic chert (jasper) deposits. *Geology*, **31**, 319-322.
- Grenne T., Slack J.F. (2005) Geochemistry of jasper beds from the Ordovician Lökken Ophiolite, Norway: origin of proximal and distal siliceous exhalites. *Econ. Geol.*, **100**, 1511-1527.
- Hanaor D., Sorrell C.C. (2011) Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, **46**, 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hekinian R., Hoffert M., Larque P., Chemine J.L., Stoffers P., Bideau D. (1993) Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from South Pacific intraplate volcanoes and East Pacific Rise axial and off-axial regions. *Econ. Geol.*, **88**, 2099-2121.

- Herzig P.M., Hannington M.D., Scott S.D., Maliotis G., Rona P.A., Thompson G. (1991) Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic ridge. *Econ. Geol.*, **86**, 1747-1755.
- Hollis S.P., Cooper M.R., Herrington R.J., Roberts S., Earls G., Verbeeten A., Piercey S.J., Archibald S.M. (2015) Distribution, mineralogy and geochemistry of silica-iron exhalites and related rocks from the Tyrone Igneous Complex: implications for VMS mineralization in Northern Ireland. *J. Geochem. Explor.*, **159**, 148-168.
- Hümmel K. (1922) Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmurose. *Geol. Rundschau*, **2**(13), 40-81.
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Fachinformationszentrum (FIZ). Karlsruhe, (2021).
- Izawa M.R.M., Banerjee N.R., Shervais J.W., Flemming R.L., Hetherington C.J., Muehlenbachs K., Schultz D.D., Hannan B.B. (2019) Titanite mineralization of microbial bioalteration textures in Jurassic Volcanic Glass, Coast Range Ophiolite, California. *Front Earth Sci.*, **7**, 315. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00315>
- Kalogeropoulou S.I., Scott S.D. (1983) Mineralogy and geochemistry of tuffaceous exhalites (tetsusekiei) of the Fukazawa mine, Hokuroku district, Japan. *Econ. Geol. Monogr.*, **5**, 412-432.
- Liou J.G., Maruyama S., Cho M. (1987) Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks – mineral assemblages and mineral facies. Low Temperature Metamorphism. (Ed. M. Frey). Glasgow: Blackie, 59-113.
- Liu Z.-R.R., Zhou M.-F., Williams-Jones A.E., Wang W., Gao J.-F. (2019) Diagenetic mobilization of Ti and formation of brookite/anatase in early Cambrian black shales, South China. *Chem. Geol.*, **506**(20), 79-96.
- Mader D. (1980) Authigenic rutil in Buntsandstein der Westfäl. *New Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **3**, 97-108.
- Marsaglia K.M., Tazaki K. (1992) Diagenetic trends in Leg 126 sandstones. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, College Station, TX (Ocean Drilling Program). (Ed. B. Taylor, K. Fujioka et al.), 126, 125-138. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.126.123.1992>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyusheskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganese haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, **47**, 5-41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**, 150. <https://doi.org/10.3390/min9030150>
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyusheskiy L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS (the Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS). *Econ. Geol.*, **104**, 1111-1141.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyusheskiy L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Lein A.Y., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Y., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geol. Rev.*, **85**, 64-106. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012>
- Merino E. (1975) Diagenesis in Tertiary Sandstones from Kettleman, North Dome, California. I. Diagenetic mineralogy. *J. Sed. Petrol.*, **45**, 320-336.
- Milliken K.L. (1992) Chemical behaviour of detrital feldspar in mudrocks versus sandstones, Frio Formation (Oligocene), South Texas. *J. Sediment. Res.*, **62**, 790-801. <https://doi.org/10.1306/d42679dd-2b26-11d7-8648000102c1865d>
- Morad S. (1986) SEM study of authigenic rutile, anatase and brookite in Proterozoic sandstones from Sweden. *Sediment. Geol.*, **46**(1-2), 77-89. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(86\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0037-0738(86)90007-2)
- Morad S., Aldahan A.A. (1982) Authigenesis of titanium minerals in two Proterozoic sedimentary rocks from southern and central Sweden. *J. Sed. Petrol.*, **52**, 1295-1303.
- Morton A.C., Humphreys B. (1983) The Petrology of the Middle Jurassic Sandstones from the Murchison Field. North Sea. *J. Petrol. Geol.*, **5**, 245-260.
- Muscat J., Swamy V., Harrison N.M. (2002) First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Phys. Rev. B*, **65**, 224112/1-224112/15.
- Parnell J. (2004) Titanium mobilization by hydrocarbon fluids related to sill intrusion in a sedimentary sequence, Scotland. *Ore Geol. Rev.*, **24**(1-2), 155-167.
- Peter J.M., Goodfellow W.D. (1996) Mineralogy, bulk and rare earth element geochemistry of massive sulphide-associated hydrothermal sediments of the Brunswick horizon, Bathurst mining camp, New Brunswick. *Can. J. Earth Sci.*, **33**, 252-280.
- Sabyrov K., Adamson V. (2014) Two-step phase transformation of anatase to rutile in aqueous suspension. *Cryst. Eng. Comm.*, **16**(8), 1488. <https://doi.org/10.1039/c3ce41820k>
- Schulz H.-M., Wirth R., Schreiber A. (2016) Nano-crystal formation of TiO₂ polymorphs brookite and anatase due to organic – inorganic rock–fluid interactions. *J. Sediment. Res.*, **86**(2), 59-72.
- Smith S.J., Stevens R., Liu Sh., Li G., Navrotsky A., Boerio-Goates Ju., Woodfield B.F. (2009) Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. *Amer. Miner.*, **94**, 236-243.
- Staudigel H., Hart S.R. (1983) Alteration of basaltic glass: mechanisms and significance for the oceanic crust-sea water budget. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 337-350.
- Valentine P.C., Commeau J.A. (1990) Fine-grained rutile in the Gulf of Maine – diagenetic origin, source rocks, and sedimentary environment of deposition. *Econ. Geol.*, **85**, 862-876.
- Van Panhuys-Sigler M., Trewin N.H. (1990) Authigenic sphene cement in Permian sandstones from Arran. *Scottish J. Geol.*, **26**, 39-144. <https://doi.org/10.1144/sjg26020139>
- Zhang H., Banfield J.F. (2000) Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem.*, **104**(15), 3481-3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>
- Zhou Z., Fyfe W.S. (1989) Palagonitization of basaltic glass from DSDP site-335, LEG-37 – textures, chemical-composition, and mechanism of formation. *Amer. Miner.*, **74**, 1045-1053.

REFERENCES

- Agapova G.F., Modnikov E.M., Shmariovich E.M. (1989) Experimental study of titanium behavior in thermal sulfide-carbonate solutions. *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, (2), 73-79. (In Russ.)
- Alt J.C. (1988) Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Mar. Geol.*, **81**, 227-239.
- Ayupova N.R., Maslennikov V.V. (2012) Biomineralization in ferruginous-siliceous sediments of massive sulfide deposits of the Urals. *Dokl. Akad. Nauk*, **442**, 193-195.
- Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Tessalina S.G., Shilovsky O.P., Sadykov S.A., Hollis S.P., Danyushevsky L.V., Safina N.P., Statsenko E.O. (2017) Tube fossils from gossanites of the Urals VHMS deposits, Russia: authigenic mineral assemblages and trace element distributions. *Ore Geol. Rev.*, **85**, 107-130. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.08.003>
- Banerjee N.R., Furnes H., Muehlenbachs K., Staudigel H., de Wit M. (2006) Preservation of ~3.4–3.5 Ga microbial biomarkers in pillow lavas and hyaloclastites from the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **241**, 707-722. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.011>
- Chaikovskiy I.I., Chaikovskaya E.V., Korotchenkova O., Chirkova E.P., Utkina T.A. (2019) Authigenic Titanium and Zirconium Minerals at the Verkhnekamskoe Salt Deposit. *Geochim. Intern.*, **57**(2), 184-196. <https://doi.org/10.1134/S0016702919020046> (translated from *Geokhimiya*, **64**(2), 182-194).
- Constantinou G., Govett G.J.S. (1973) Geology, geochemistry, and genesis of Cyprus sulfide deposits. *Econ. Geol.*, **68**, 843-858.
- Daux V., Crovisier J.L., Hemond C., Petit J.C. (1994) Geochemical evolution of basaltic rocks subjected to weathering: fate of the major elements, rare earth elements, and thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4941-4954.
- Fallon E.K., Petersen S., Brooker R.A., Scott T.B. (2017) Oxidative dissolution of hydrothermal mixed-sulphide ore: An assessment of current knowledge in relation to seafloor massive sulphide mining. *Ore Geol. Rev.*, **86**, 309-337. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.028>
- Fisher R.V., Schmincke H.-U. (1984) Alteration of volcanic glass. *Pyroclastic rocks*. Berlin; Heidelberg; N. Y., Springer, 312-345.
- Force E.R. (1991) Geology of titanium-mineral deposits. *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **259**, 1-112.
- Georgieva M.N., Little C.T.S., Maslennikov V.V., Glover A.G., Ayupova N.R., Herrington R.J. (2021) The history of life at hydrothermal vents. *Earth-Sci. Rev.*, **217**, 103602. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103602>
- Giffins C.C., Allen R.L. (2001) Textural and chemical characteristics of diagenetic and hydrothermal alteration in glassy volcanic rocks: Examples from the Mount Read Volcanics, *Tasmania. Econ. Geol.*, **96**, 973-1002.
- Glorgetti G., Monecke T., Kleeberg R., Hannington M.D. (2006) Low-Temperature Hydrothermal Alteration of Silicic Glass at the Pacmanus Hydrothermal Vent Field, Manus Basin: An XRD, SEM and AEM-TEM study. *Clays Clay Miner.*, **54**, 240-251.
- Grenne T., Slack J.F. (2003) Paleozoic and Mesozoic silica-rich seawater: Evidence from hematitic chert (jasper) deposits. *Geology*, **31**, 319-322.
- Grenne T., Slack J.F. (2005) Geochemistry of jasper beds from the Ordovician Lökken Ophiolite, Norway: origin of proximal and distal siliceous exhalites. *Econ. Geol.*, **100**, 1511-1527.
- Hanaor D., Sorrell C.C. (2011) Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, **46**, 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hekinian R., Hoffer M., Larque P., Chemine J.L., Stoffers P., Bideau D. (1993) Hydrothermal Fe and Si oxyhydroxide deposits from South Pacific intraplate volcanoes and East Pacific Rise axial and off-axial regions. *Econ. Geol.*, **88**, 2099-2121.
- Herzig P.M., Hannington M.D., Scott S.D., Maliotis G., Rona P.A., Thompson G. (1991) Gold-rich sea-floor gossans in the Troodos ophiolite and on the Mid-Atlantic ridge. *Econ. Geol.*, **86**, 1747-1755.
- Hollis S.P., Cooper M.R., Herrington R.J., Roberts S., Earls G., Verbeeten A., Piercey S.J., Archibald S.M. (2015) Distribution, mineralogy and geochemistry of silica-iron exhalites and related rocks from the Tyrone Igneous Complex: implications for VMS mineralization in Northern Ireland. *J. Geochem. Explor.*, **159**, 148-168.
- Hümmel K. (1922) Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmurose. *Geol. Rundschau*, **2**(13), 40-81.
- ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Fachinformationszentrum (FIZ). Karlsruhe, 2021.
- Izawa M.R.M., Banerjee N.R., Shervais J.W., Flemming R.L., Hetherington C.J., Muehlenbachs K., Schultz D.D., Hannan B.B. (2019) Titanite mineralization of microbial bioalteration textures in Jurassic Volcanic Glass, Coast Range Ophiolite, California. *Front Earth Sci.*, **7**, 315. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00315>
- Kalogeropoulos S.I., Scott S.D. (1983) Mineralogy and geochemistry of tuffaceous exhalites (tetsusekiei) of the Fukazawa mine, Hokuroku district, Japan. *Econ. Geol. Monogr.*, **5**, 412-432.
- Librovich L.S. (1936) Geological structure of the Kizilo-Urtayzh region in the Southern Urals. Leningrad; Moscow, ONTI NKTP USSR, 208 p. (In Russ.)
- Liou J.G., Maruyama S., Cho M. (1987) Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks – mineral assemblages and mineral facies. *Low Temperature Metamorphism*. (Ed. M. Frey). Glasgow, Blackie, 59-113.
- Liu Z.-R.R., Zhou M.-F., Williams-Jones A.E., Wang W., Gao J.-F. (2019) Diagenetic mobilization of Ti and formation of brookite/anatase in early Cambrian black shales, South China. *Chem. Geol.*, **506**(20), 79-96.
- Mader D. (1980) Authigenic rutile in Buntsandstein der Westfäl. *New Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **3**, 97-108.
- Marsaglia K.M., Tazaki K. (1992) Diagenetic trends in Leg 126 sandstones. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, College Station, TX (Ocean Drilling Program). (Ed. B. Taylor, K. Fujioka et al.), 126, 125-138. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.126.123.1992>
- Maslennikov V.V. (1999) Sedimentogenesis, halmyrolysis and ecology of the massive sulfide paleohydrothermal fields (after the example of the Southern Urals). Miass, Geotur Publ., 348 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V. (2006) Lithogenesis and massive sulfide deposits formation. Miass, Institut Mineralogii, 384 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R. (2007) Siliceous-ferruginous sediments of the Uzelga massive sulfide bearing

- field, South Urals. *Lithosphere (Russia)*, (4), 110-129. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganese haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, **47**, 5-41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Lein A.Yu., Tseluiko A.S., Danyushevsky L.V., Large R.R., Simonov V.A. (2017) Criteria for the detection of hydrothermal ecosystem faunas in ores of massive sulfide deposits in the Urals. *Lithol. Miner. Res.*, **52**, 173-191 (translated from *Litol. Polezn. Iskop.*, (3), 199-218).
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**, 150. <https://doi.org/10.3390/min9030150>
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS (the Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP MS). *Econ. Geol.*, **104**, 1111-1141.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Lein A.Y., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Y., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geol. Rev.*, **85**, 64-106. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012>
- Maslennikov V.V., Zaykov V.V. (1991) Erosion and oxidation of sulfide mounds on seafloor of the Uralian Paleoocean. *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **319**, 1434-1437. (In Russ.)
- Maslov V.A., Artyushkova O.V. (2010) Stratigraphy and correlation of Devonian sediments of the Magnitogorsk megazone of the Southern Urals. Ufa, DesignPolygraph-Servic Publ., 288 p. (In Russ.)
- Merino E. (1975) Diagenesis in Tertiary Sandstones from Kettelman, North Dome, California. I. Diagenetic mineralogy. *J. Sed. Petrol.*, **45**, 320-336.
- Milliken K.L. (1992) Chemical behaviour of detrital feldspar in mudrocks versus sandstones, Frio Formation (Oligocene), South Texas. *J. Sediment. Res.*, **62**, 790-801. <https://doi.org/10.1306/d42679dd-2b26-11d7-8648000102c1865d>
- Morad S. (1986) SEM study of authigenic rutile, anatase and brookite in Proterozoic sandstones from Sweden. *Sediment. Geol.*, **46**(1-2), 77-89. [https://doi.org/10.1016/0037-0738\(86\)90007-2](https://doi.org/10.1016/0037-0738(86)90007-2)
- Morad S., Aldahan A.A. (1982) Authigenesis of titanium minerals in two Proterozoic sedimentary rocks from southern and central Sweden. *J. Sed. Petrol.*, **52**, 1295-1303.
- Morton A.C., Humphreys B. (1983) The Petrology of the Middle Jurassic Sandstones from the Murchison Field. North Sea. *J. Petrol. Geol.*, **5**, 245-260.
- Muscat J., Swamy V., Harrison N.M. (2002) First-principles calculations of the phase stability of TiO₂. *Phys. Rev. B*, **65**, 224112/1-224112/15.
- Parnell J. (2004) Titanium mobilization by hydrocarbon fluids related to sill intrusion in a sedimentary sequence, Scotland. *Ore Geol. Rev.*, **24**(1-2), 155-167.
- Peter J.M., Goodfellow W.D. (1996) Mineralogy, bulk and rare earth element geochemistry of massive sulphide-associated hydrothermal sediments of the Brunswick horizon, Bathurst mining camp, New Brunswick. *Can. J. Earth Sci.*, **33**, 252-280.
- Purkin A.V., Denisova T.A. (1987) Geological criteria for forecasting and prospecting in the Urals for hidden stratiform massive sulfide deposits formed from the products of submarine weathering of basalts. Sverdlovsk, Uralgeologiya Publ., 190 p. (In Russ.)
- Sabyrov K., Adamson V. (2014) Two-step phase transformation of anatase to rutile in aqueous suspension. *Cryst. Eng. Com.*, **16**(8), 1488. <https://doi.org/10.1039/c3ce41820k>
- Schulz H.-M., Wirth R., Schreiber A. (2016) Nano-crystal formation of TiO₂ polymorphs brookite and anatase due to organic – inorganic rock–fluid interactions. *J. Sediment. Res.*, **86**(2), 59-72.
- Smith S.J., Stevens R., Liu Sh., Li G., Navrotsky A., Boerio-Goates Ju., Woodfield B.F. (2009) Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. *Amer. Mineral.*, **94**, 236-243.
- Staudigel H., Hart S.R. (1983) Alteration of basaltic glass: mechanisms and significance for the oceanic crust-sea water budget. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 337-350.
- Valentine P.C., Commeau J.A. (1990) Fine-grained rutile in the Gulf of Maine – diagenetic origin, source rocks, and sedimentary environment of deposition. *Econ. Geol.*, **85**, 862-876.
- Van Panhuys-Sigler M., Trewin N.H. (1990) Authigenic sphene cement in Permian sandstones from Arran. *Scottish J. Geol.*, **26**, 39-144. <https://doi.org/10.1144/sjg26020139>
- Zaikova E.V. (1991) Siliceous rocks of ophiolite associations (on the example of Mugodzhär). Moscow, Nauka Publ., 134 p. (In Russ.)
- Zaykov V.V. (2006) Volcanism and sulfide mounds of paleo-ocean margins (after the example of Ural's and Siberia's massive sulfide-bearing zones). Moscow, Nauka Press Publ., 428 p. (In Russ.)
- Zhang H., Banfield J.F. (2000) Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem.*, **104**(15), 3481-3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>
- Zhou Z., Fyfe W.S. (1989) Palagonitization of basaltic glass from DSDP site-335, LEG-37 – textures, chemical-composition, and mechanism of formation. *Amer. Mineral.*, **74**, 1045-1053.