

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 553.435:553.252.2:549.321.1:549.52(261.5)

**ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
СФАЛЕРИТА ИРИНОВСКОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СУЛЬФИДНОГО
ПОЛЯ (13°20' С.Ш., СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКИЙ ХРЕБЕТ)**

© 2020 г. И. Ю. Мелекесцева^а, *, В. В. Масленников^а, Н. Р. Аюпова^а, Е. В. Белогуб^а,
С. П. Масленникова^а, В. Е. Бельтенева^б, Л. Данюшевский^с, Р. Ларж^с

^аЮжно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии,
Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

^бВНИИОкеангеология, Английский проспект 1,
Санкт-Петербург, 190121 Россия

^сЦентр CODES, Университет Тасмании, г. Хобарт, 7001, Австралия

*e-mail: melekestseva-irina@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.07.2019 г.

После доработки 05.11.2019 г.

Принята к публикации 05.11.2019 г.

Формирование современных сульфидных залежей на морском дне сопровождается их непрерывным окислением и образованием нерастворимых оксигидроксидов Fe, которые сорбируют металлы, в том числе тяжелые (Fallon et al., 2017). Из-за высокой сорбционной способности оксигидроксидов Fe предполагается, что вынос металлов в процессе субмаринного окисления в окружающую морскую воду незначителен (Fallon et al., 2017). Однако количественных данных о перераспределении элементов-примесей между первичными сульфидами и продуктами их окисления крайне мало. Недавно нами были получены свидетельства обогащения элементами-примесями ковеллина относительно первичных сфалерита, халькопирита и изокубанита (Мелекесцева и др., 2017). В настоящей работе оценено поведение элементов-примесей при субмаринном окислении сфалерита труб курильщиков Ириновского гидротермального сульфидного поля (Атлантический океан), который интенсивно замещается оксигидроксидами Fe. В результате установлено, что оксигидроксиды Fe обогащены многими элементами-примесями по отношению к сфалериту, и определена их форма нахождения.

Ключевые слова: сфалерит, оксигидроксиды железа, элементы-примеси, подводное окисление, Ириновское гидротермальное поле, Срединно-Атлантический хребет

DOI: 10.31857/S0016777020030053

ВВЕДЕНИЕ

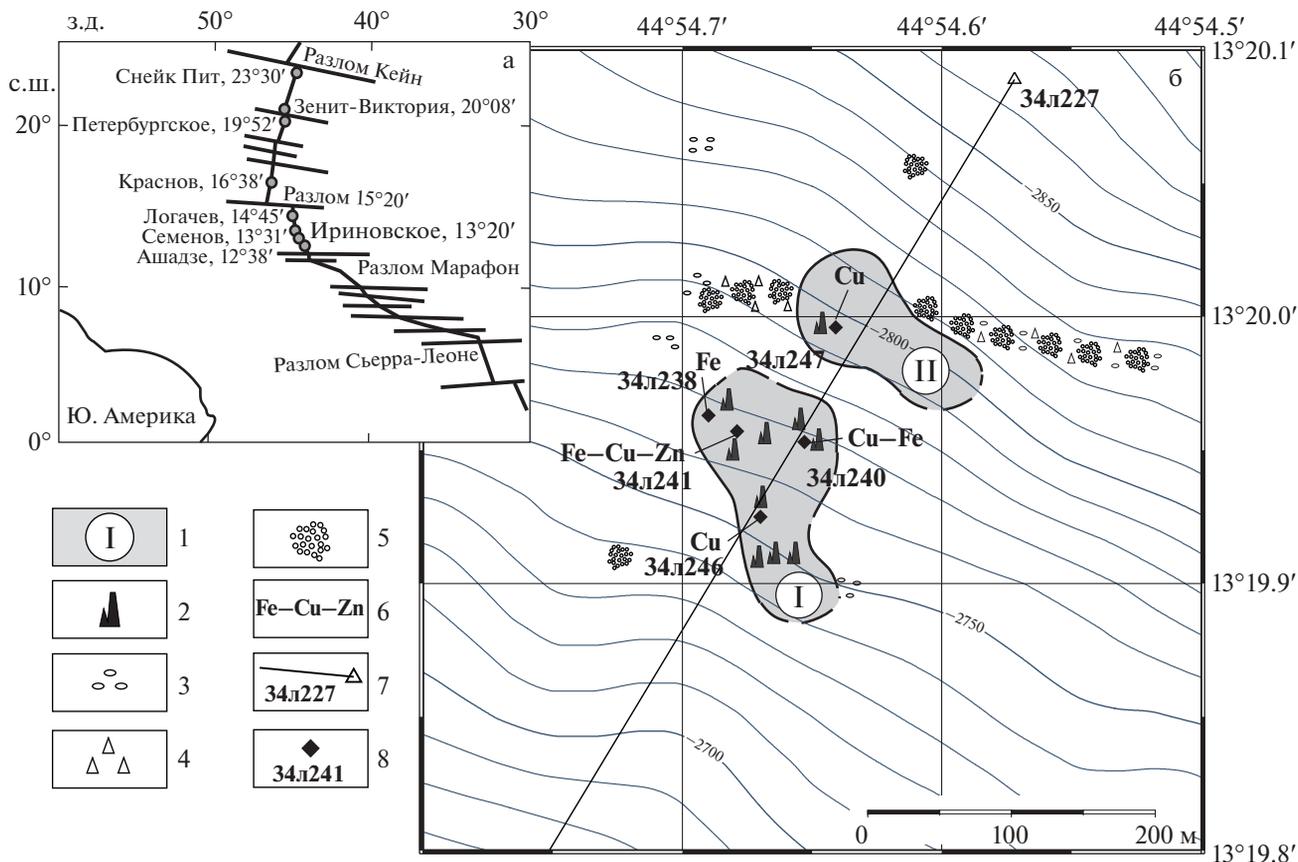
Неактивное Ириновское гидротермальное поле (13°20' с.ш., 44°56' в.д., Срединно-Атлантический хребет) открыто сотрудниками Полярной морской геологоразведочной экспедиции (ПМГРЭ, Ломоносов–Санкт-Петербург) в 34-м рейсе НИС “Профессор Логачев” в 2011 г. (Бельтенева и др., 2012). Поле находится на глубине 2700–2850 м в привершинной части юго-восточного склона подводной горы (фиг. 1), которая является выходом внутриокеанического корового комплекса с мантийными породами (MacLeod et al., 2009). В 2011 г. в районе поля были драгированы гидротермально-измененные основные и ультраосновные породы (Бельтенева и др., 2012).

Гидротермальное поле размером 350 × 380 м состоит из двух рудных тел высотой 3–5 м, окруженных металлоносными осадками (Бельтенева и

др., 2012). Рудные тела представлены сульфидными постройками с трубами курильщиков и окружающими их развалами сульфидных обломков. С морского дна были подняты частично окисленные сросшиеся трубы курильщиков пирит-сфалерит-халькопиритового, халькопирит-пирит-сфалеритового, существенно халькопиритового и сфалеритового состава, массивные марказит-пиритовые и пирит-халькопиритовые руды, полосчатые и обломочные халькопирит-пиритовые руды и измененные породы с разнообразной прожилково-вкрапленной минерализацией.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Нами изучен фрагмент сфалеритовой трубы с пористой текстурой, в которой оксигидроксиды Fe замещают сфалерит. Для оценки распределе-



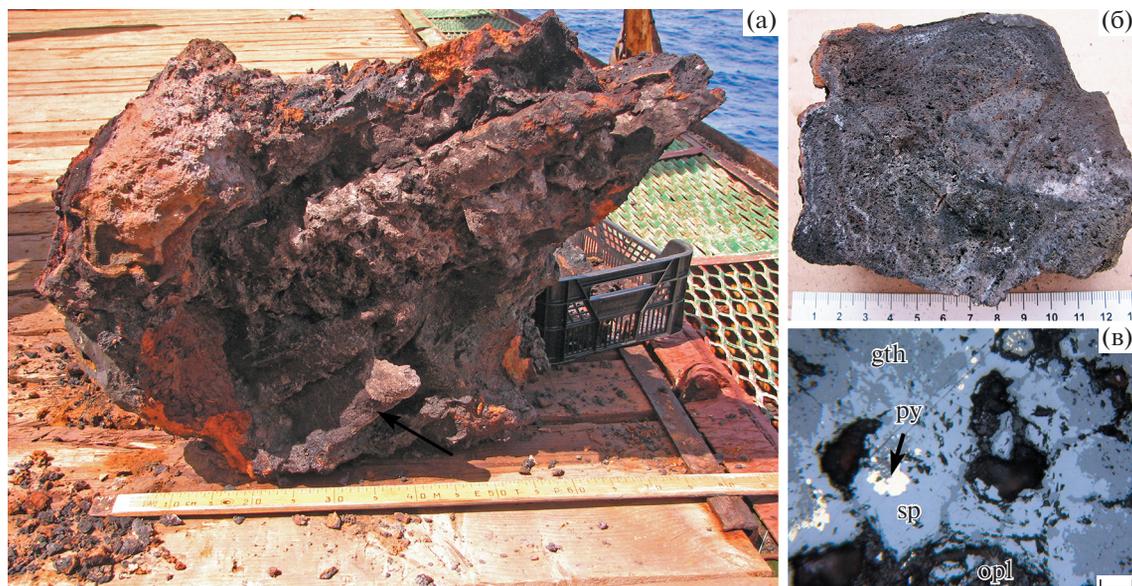
Фиг. 1. Положение Ириновского гидротермального поля в Срединно-Атлантическом хребте (а) и схема его геологического строения, с упрощениями по (Бельтенов и др., 2012): 1 – рудные тела и их номера; 2 – сульфидные постройки; 3 – сульфидные корки; 4 – сульфидные обломки; 5 – металлоносные осадки; 6 – геохимические типы руд; 7 – драга; 8 – ТВ-грейфер.

ния элементов-примесей их содержания в сфалерите и оксигидроксидах Fe проанализированы на твердотельном лазерном микроанализаторе New Wave 213-nm с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 4500 в Центре по изучению генезиса рудных месторождений Тасманийского университета (г. Хобарт, Австралия). Методика анализа подробно описана в работе (Maslennikov et al., 2009). Фазовый состав оксигидроксилов Fe определен по рентгенограммам, полученным на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Cu-K α излучение с графитовым монохроматором, Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ

На станции опробования 34Л241 телегрейфером (13°19.957' с.ш., 44°54.679' в.д., глубина 2791 м) был поднят крупный (~100 кг) конусовидный фрагмент сульфидной постройки (далее – постройки) высотой до 75 см и с размером основания 65 × 25 см (фиг. 2а). Снаружи постройка была частично окислена и покрыта рыхлыми охрами и

корками более плотных коричневых оксигидроксилов Fe мощностью до 0.5 см, на которых наблюдались черные налеты оксигидроксилов Mn. Местами встречались примазки минералов группы атакамита. Краевые части постройки образованы сросшимися сульфидными трубами. Трубы сложены халькопирит-пирит-сфалеритовыми рудами, основание постройки – массивными пирит-сфалерит-халькопиритовыми. В месте соединения основания и труб наблюдаются переходные минеральные разности. Практически мономинеральные халькопиритовые участки встречаются в нижней части постройки, сфалеритовые – в верхней и боковых частях труб. Для руд характерны кристаллически-зернистые структуры сростаний минералов. Руды, обогащенные сфалеритом, – пористые, сажистые, относительно легкие, в отличие от плотных и тяжелых руд с доминирующим халькопиритом. Главные минералы руд (60%) – халькопирит, сфалерит и опал; второстепенные (39%) – марказит, пирит, вуртцит, вторичные сульфиды меди, оксигидроксиды Fe и Mn; редкие (1%) – ангидрит(?), барит.



Фиг. 2. Морфология сульфидной постройки станции 34Л241 Ириновского гидротермального поля. а – общий вид постройки, покрытой с поверхности оксигидроксидами Fe (стрелкой обозначено положение сфалеритовой трубы, из которой взят образец); б – поперечный срез основания сфалеритовой трубы со слабо заметной зональностью, связанной с различной пористостью зон (белое – опал, рыжее – оксигидроксидами Fe), обр. 241-2/2; в – пирит-сфалеритовые агрегаты, замещающиеся оксигидроксидами Fe, интерстиции заполнены опалом. Отраженный свет, аншлиф 241-2/2-5, py – пирит, sp – сфалерит, gth – оксигидроксидами Fe, opl – опал.

Зональность в образцах сфалеритовых труб слабо выражена либо отсутствует без явно выраженного центрального канала в сечении (фиг. 2б). Некоторые фрагменты труб диаметром до 10 см характеризуются центральной более пористой зоной (канал?) около 1 см в поперечнике. Вокруг нее наблюдается более плотная зона опал-сфалеритовых агрегатов мощностью до 1.5 см, околотрунная практически непрерывным плотным опал-сфалеритовым слоем мощностью около 1 мм. Наиболее мощная третья зона (до 4 см) также сложена пористым опал-сфалеритовым агрегатом с небольшим количеством зернистого пирита.

Изученная запечатанная сфалеритовая труба диаметром около 6 см находилась в нижней краевой части постройки. Сфалерит является главным минералом трубы, второстепенные минералы представлены халькопиритом, оксигидроксидами Fe, пиритом и опалом. Сфалерит образует кристаллические агрегаты с размером отдельных кристаллов до 0.01 мм, которые обрастают мелкокристаллические пирит-халькопиритовые и пиритовые сростки (фиг. 2в). Интерстиции агрегатов сульфидов заполнены опалом. Обильные оксигидроксидами Fe замещают сульфиды на поверхности трубы и образуют прожилки вдоль границ кристаллов. Рентгенографически установлено, что оксигидроксидные корки представлены Т-опалом, гетитом и слоистыми силикатами (смектитами) низкой степени кристал-

личности, баритом и рентгеноаморфным веществом; также присутствует гипс.

Главными элементами-примесями сфалерита трубы являются (здесь и далее приведены медианные содержания) Fe (11.3 мас. %) и Cu (1.1 мас. %). Сфалерит характеризуется высокими (>1000 г/т; здесь и далее г/т) содержаниями Cd, повышенными (>100) – Mn, Co, As, Ag, Sn, Sb и Pb и умеренными (>10) – Se и Ga (табл. 1). Оксигидроксидами Fe, которые замещают сфалерит, содержат Zn (до 5.9 мас. %) и Cu (до 0.7 мас. %), что подтверждает их образование по сфалериту. В них установлены высокие содержания As и Pb, повышенные – Ag, Mo, Sb, Mg и V и умеренные – W, Au, Ga, Sr и U.

ОБСУЖДЕНИЕ

Оксигидроксидами Fe обогащены на один-два порядка большинством элементов-примесей по отношению к сфалериту, что хорошо иллюстрируется рядом коэффициентов концентраций их медианных содержаний (табл. 1). Высокие содержания V, Ni, Mo, W, Sr и U, считающихся “гидрогенными” элементами (Butler, Nesbitt, 1999; Maslennikov et al., 2009; Ayupova et al., 2018), в оксигидроксидах Fe напрямую связаны с их образованием в результате субмаринного окисления сфалерита. Источником повышенных содержаний As, Ag, Sb, Au, Tl и Pb в оксигидроксидах Fe, наиболее веро-

Таблица 1. Содержание элементов-примесей в сфалерите и оксигидроксидах Fe Ириновского гидротермального сульфидного поля, г/т

	V ⁵¹	Mn ⁵⁵	Co ⁵⁹	Ni ⁶⁰	Cu ⁶⁵	Ga ⁶⁹	As ⁷⁵	Se ⁷⁷	Sr ⁸⁸	Mo ⁹⁵	Ag ¹⁰⁷	Cd ¹¹¹	In ¹¹⁵	Sn ¹¹⁸	Sb ¹²¹	Te ¹²⁵	W ¹⁸²	Au ¹⁹⁷	Tl ²⁰⁵	Pb ²⁰⁸	Bi ²⁰⁹	U ²³⁸	
мин	0.09	93	82	0.02	3421	0.68	16	3.66	0.01	0.03	37	1029	0.00	0.17	154	0.08	0.00	0.10	0.00	30	0.01	0.00	0.00
макс	4.82	180	780	0.27	17772	88	714	45	1.63	3.09	754	6067	1.51	313	888	0.15	1.44	14	0.34	1698	0.06	3.47	3.47
ср	0.85	144	469	0.10	10639	54	268	31	0.31	0.72	208	3747	1.04	211	478	0.10	0.35	2.37	0.06	375	0.02	0.57	0.57
ст	1.76	31	270	0.09	4636	34	277	16	0.59	1.19	248	1859	0.55	115	252	0.02	0.58	4.95	0.13	603	0.02	1.29	1.29
мед	0.14	143	585	0.08	10949	67	126	36	0.04	0.06	100	3790	1.26	257	528	0.09	0.01	0.37	0.002	68	0.01	0.003	0.003

Сфалерит

Оксигидроксида Fe

мин	5.09	4.28	10.83	0.33	1044	1.33	467	4.68	5.09	36.29	1.47	2.61	0.05	0.11	35	0.01	1.97	0.65	0.12	1193	0.00	8.96	8.96
макс	3378	164408	1333	716	33394	318	7142	194	2572	496	3425	639	9.39	2204	1620	43	104	604	36	17177	0.84	45	45
ср	705	16708	259	78	11015	105	2641	41	319	230	1037	118	2.87	509	676	4.62	29	90	4.62	5315	0.16	23	23
ст	1084	51901	418	224	11539	106	2107	58	797	144	1190	194	3.40	815	534	14	33	183	11	4901	0.28	11	11
мед	219	89	60	0.93	7394	56	2047	20	37	228	737	48	0.97	17	628	0.11	12	34	0.64	3946	0.03	21	21

Ряд коэффициентов концентраций элементов-примесей (отношение медианных содержаний)

U	Mo	V	W	Sr	Tl	Au	Pb	As	Ni	Ag	Bi	Sb	Te	Ga	In	Cu	Mn	Se	Co	Sn	Cd	
7804	3783	1613	1430	842	331	92	58	16	11	7	1.72	1.19	1.20	0.84	0.77	0.68	0.63	0.55	0.10	0.07	0.01	0.01

Примечание. Обр. 241-2/2-5. Количество анализов: сфалерит – 8, оксигидроксида Fe – 10. Значения: мин – минимальное, макс – максимальное, ср – среднее, ст – стандартное отклонение, мед – медиана.

ятно, являются ультрамикроскопические (невидимые под оптическим микроскопом) включения акцессорных минералов в сфалерите: самородного золота (Au, Ag), галенита (Pb, Tl) и блеклой руды (As, Sb, Ag). Источником Tl также служат и агрегаты пирита, который содержит 19–64 г/т Tl (неопубликованные ЛА-ИСМ-МС-данные авторов).

Оксигидроксиды Fe, развивающиеся по сфалериту, обеднены Mn, Co, Ga, Cd, In и Sn (табл. 1) – типичными элементами-примесями сфалерита, изоморфно входящими в его структуру (Cook et al., 2009). Эти элементы при окислении сфалерита выносятся и не сорбируются гидроксидами Fe, но, по аналогии с древними колчеданными месторождениями, вероятно, могут образовывать и собственные минералы в зоне субмаринного окисления сульфидных отложений гидротермального поля. Так, например, в госсанитах (продуктах окисления сульфидных руд) Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения на Южном Урале известны находки собственных аутигенных минералов Co (кобальтин), In (рокезит), Sn (касситерит, моусонит) (Ауупова et al., 2015; Аюпова и др., 2017).

Сходное поведение элементов-примесей при окислении первичных сульфидов и образовании субмаринных гипергенных минералов наблюдается в медно-цинковых рудах гидротермального поля Семенов-2 (13°31' с.ш., Срединно-Атлантический хребет) (Мелекесцева и др., 2017). Здесь ковеллин, замещающий сфалерит, также обогащен “водородными” элементами-примесями (V, Ni, Mo, W, Sr, Th, U) и теми, которые поступают из разнообразных акцессорных минералов в сфалерите (As, Se, Ag, Sn, Sb, Au, Pb, Bi), и обеднен Ga, In, Mn, Co и Cd – изоморфными для сфалерита, которые частично выносятся из системы.

Корреляционный анализ данных ЛА ИСП МС методом максимального корреляционного пути для выборки минералов является эффективным инструментом для выявления ассоциаций элементов-примесей с целью установления формы их нахождения в минералах (Maslennikov et al., 2009). В сфалерите Ириновского гидротермального поля этим методом установлены следующие ассоциации: I – $(\text{Sr}^{1.00}\text{U}^{0.99}\text{V}^{0.89}\text{Mo})^{0.79}\text{W}^{0.91}(\text{Ag}^{0.99}\text{Tl}^{0.99}\text{Au}^{0.98}\text{Pb}^{0.95}\text{As})$, II – $(\text{In}^{0.99}\text{Sn}^{0.98}\text{Se}^{0.98}\text{Ga}^{0.95}\text{Co}^{0.94}\text{Cd})$, III – $(\text{Sb}^{0.96}\text{Cu}^{0.88}\text{Te})$, IV – $(\text{Fe}^{0.86}\text{Mn})$, Ni, Bi (здесь и далее элементы приведены по убыванию корреляционных связей между ними). Ассоциация I состоит из двух связанных между собой частей: группы “водородных элементов” (Sr, U, V, Mo + W) и группы, которая отражает присутствие в сфалерите

нановключений золото-галенит-сульфосольного парагенезиса (Ag, Tl, Au, Pb, As). Ассоциация II включает элементы, изоморфно входящие в структуру сфалерита (Cook et al., 2009). Ассоциация III отражает микровключения халькопирита в сфалерите, и ассоциация IV также характеризует изоморфные Fe и Mn в сфалерите. Никель и Bi не попали ни в одну ассоциацию элементов по причине крайне низких содержаний (≤ 1 г/т).

Оксигидроксиды Fe характеризуются дружными ассоциациями элементов-примесей: I – $(\text{Mn}^{1.00}\text{Ni}^{1.00}\text{Te}^{1.00}\text{Tl}^{0.99}\text{Sr}^{0.91}\text{V})$, II – $(\text{Cu}^{0.99}\text{Ag}^{0.89}\text{Se})^{0.76}(\text{Sn}^{0.95}\text{In}^{0.75}\text{Au})$, III – $(\text{Co}^{0.98}\text{Bi})$, IV – $(\text{Sb}^{0.82}\text{Ga})$, V – $(\text{Cd}^{0.69}\text{W})$, Zn, As, Mo, Pb, U. Ассоциация I представлена элементами, связанными с микроскопическими включениями ассоциирующих гидроксидов Mn, которые могут содержать разнообразные элементы-примеси (Ni, Te) по аналогии с океаническими Fe–Mn корками и конкрециями (Hein, Koschinsky, 2014), барита, содержащего Sr, и V- и Tl-содержащих слоистых силикатов.

Ассоциация II отражает возможное присутствие новообразованных минералов в оксигидроксидах Fe. Связь Cu, Ag и Se указывает на парагенезис ковеллина и наумманита, что, например, типично для гидротермального сульфидного поля Семенов-2 (13°31' с.ш., Срединно-Атлантический хребет) (Firstova et al., 2018). Наумманит также является типичным акцессорным минералом гематитовой подзоны субмаринного окисления Молодежного медно-цинково-колчеданного месторождения на Южном Урале (Аюпова и др., 2017). Ассоциация Sn, In и Au может отражать присутствие ультрамикроскопических включений рокезита, касситерита и самородного золота по аналогии с упомянутым Молодежным месторождением (Аюпова и др., 2017).

Ассоциации III–V показывают, что типичные элементы-примеси сфалерита (Co, Sb, Ga, Cd) в оксигидроксидах Fe обособлены от Zn. Эти элементы могут присутствовать в виде структурной примеси в кристаллическом гетите или в виде сорбированных комплексов в оксигидроксидах Fe (Musić, Wolf, 1979; Kumar et al., 1990; He et al., 2015). В нашем случае, сильные связи между парами этих элементов указывают на изоморфное замещение Fe и, вероятно, сходный механизм замещения. Возможность вхождения Sb в структуру гетита (в отличие от сорбированного As) показана для продуктов окисления нескольких Sb-месторождений Словакии (Lalinská-Voleková et al., 2012). Изоморфное вхождение Ga предполагается

на основе изоструктурности гетита $\text{FeO}(\text{OH})$ и цумгаллита $\text{GaO}(\text{OH})$ и химического состава натурального цумгаллита, содержащего ~4 мас. % Fe_2O_3 (Schlüter et al., 2003). Вольфрам, Cd и Co также встраиваются в структуру гетита и гематита без образования собственных минералов (Kumar et al., 1990; Kreissl et al., 2016; Dai et al., 2017). Учитывая сильную связь Co с Вi, можно предположить структурную позицию последнего в гетите. В это же время, Zn, As, Mo, Pb и U не имеют связей с другими элементами по причине их сорбированного состояния в оксигидроксидах Fe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, особенности химического состава оксигидроксилов Fe Ириновского гидротермального сульфидного поля (Срединно-Атлантический хребет) указывают на явное перераспределение элементов-примесей между первичными сульфидами и продуктами их окисления при низких температурах субмаринного гипергенеза. При замещении сфалерита оксигидроксидами Fe обогащаются элементами-примесями, заимствованными из морской воды и ультрамикроскопических включений аксессуарных минералов, и обедняются элементами-примесями, изоморфно замещающими Zn в сфалерите. Элементы-примеси, изоморфно замещающие Zn в сфалерите, в гетите могут образовывать включения собственных минералов (Se, Sn, In) или изоморфно входить в его структуру (Ga, Cd, Co). Обогащение нерастворимых продуктов окисления сульфидов элементами-примесями необходимо учитывать при оценке их валовых содержаний в океанических сульфидных рудах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны сотрудникам ФГУП «Полярная Морская Геологоразведочная Экспедиция» (г. Санкт-Петербург–Ломоносов) за возможность участия в 34-м рейсе НИС «Профессор Логачев» и отбора образцов для исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания № АААА-А19-119061790049-3 Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А., Масленникова С.П., Даниюшевский Л.В., Ларж Р. Минералы селена и индия в зоне субмаринного гипергенеза колчеданной залежи Молодежного медно-цинково-колче-

данного месторождения, Южный Урал // ДАН. 2017. Т. 473. № 2. С. 190–194.

Бельтнев В.Б., Иванов В.Н., Сергеев М.Б., Рождественская И.И., Самоваров М.Л. Результаты поисковых работ на полиметаллические сульфиды в Атлантике в 2011 г. в свете подачи российской заявки в МОМД // Разведка и охрана недр. 2012. № 8. С. 50–55.

Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П., Даниюшевский Л.В., Ларж Р. Ковеллин гидротермального поля Семенов-2 ($13^{\circ}31.13'$ с.ш., Срединно-Атлантический хребет): обогащение элементами-примесями по данным ЛА-ИСП-МС анализа // ДАН. 2017. Т. 473. № 1. С. 71–75.

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Blinov I.A., Danyushevsky L.V., Large R.R. Rare mineral and trace element assemblages in submarine supergene zone at the Devonian Molodezhnoye VMS deposit, the Urals, Russia // Mineral resources in a sustainable world: Proceedings of the 13th SGA Biennial Meeting. Nancy, 2015. V. 5. P. 2051–2054.

Ayupova N.R., Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: examples from the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals, Russia) // Sediment. Geol. 2018. V. 367. P. 164–174.

Butler I.B., Nesbitt R.V. Trace element distribution in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // Earth Planet. Sci. Lett. 1999. V. 167. P. 335–345.

Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 4761–4791.

Dai C., Lin M., Hu Y. Heterogeneous Ni- and Cd-bearing ferrihydrite precipitation and recrystallization on quartz under acidic pH condition // ACS Earth Space Chem. 2017. V. 110. P. 621–628.

Fallon E.K., Petersen S., Brooker R.A., Scott T.B. Oxidative dissolution of hydrothermal mixed-sulphide ore: an assessment of current knowledge in relation to seafloor massive sulphide mining // Ore Geol. Rev. 2017. V. 86. P. 309–337.

Firstova A., Stepanova T., Sukhanova A., Cherkashov G., Poroshina I. Au and Te minerals in seafloor massive sulphides from Semyenov-2 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge // Minerals. 2018. V. 9(5). P. 294.

He Z., Liu R., Liu H., Qu J. Adsorption of Sb(III) and Sb(V) on freshly prepared ferric hydroxide (FeOxHy) // Environ. Eng. Sci. 2015. V. 32(2). P. 95–102.

Hein J., Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules // Treatise on Geochemistry, 2nd edition. Elsevier, 2014. P. 273–290.

Kreissl S., Bolanz R., Göttlicher J., Steininger R., Tarassov M., Markl G. Structural incorporation of W^{6+} into hematite and goethite: A combined study of natural and synthetic iron oxides developed from precursor ferrihydrite and the pres-

- ervation of ancient fluid compositions in hematite // *Amer. Miner.* 2016. V. 101. No. 12. P. 2701–2715.
- Kumar R., Ray R.K., Biswas A.K.* Physico-chemical nature and leaching behavior of goethites containing Ni, Co and Cu in the sorption and coprecipitation mode // *Hydrometallurgy*. 1990. V. 25. P. 61–83.
- Lalinská-Voleková B., Majzlan J., Klimko T., Chovan M., Kučerová G., Michňová J., Hovorič R., Göttlicher J., Steininger R.* Mineralogy of weathering products of Fe–As–Sb mine wastes and soils at several Sb deposits in Slovakia // *Can. Mineral.* 2012. V. 50 (2). P. 481–500.
- MacLeod C.J., Searle R.C., Murton B.J., Casey J.F., Mallows C., Unsworth S.C., Achenbach K.L., Harris M.* Life cycle of oceanic core complexes // *Earth Planet. Sci. Let.* 2009. V. 287. P. 333–344.
- Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushovsky L.V.* Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. P. 1111–1141.
- Musić S., Wolf R.H.H.* Sorption of microamounts of gallium(III) on Fe(OH)₃ and Fe₂O₃ precipitates // *Microchim. Acta*. 1979. V. 71. Is. 1–2. P. 87–94.
- Schlüter J., Klaska K.-H., Adiwidjaja G., Gebhard G.* Tsumgallite, GaO(OH), a new mineral from the Tsumeb mine, Tsumeb, Namibia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 2003. Is. 11. P. 521–527.