

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Стативко Владислав Сергеевич



МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРИРОДА
СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД В ОБРАМЛЕНИИ МАССИВОВ
КУСИНСКО-КОПАНСКОГО ИНТРУЗИВНОГО КОМПЛЕКСА ЮЖНОГО
УРАЛА

Специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН,
доктор геолого-минералогических наук
А.Б. Кузнецов

Санкт-Петербург – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ	9
1.1 Силикатно-карбонатные породы: терминология, минералогия и происхождение	9
1.2 Силикатно-карбонатные породы на Южном Урале: история исследования, минералогия, проблема происхождения.	11
1.3 Выводы по главе 1	14
ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	15
2.1 Методы исследования состава пород	15
2.2 Методы исследования состава минералов	16
2.3 Изотопные методы исследования	17
2.4 Выводы по главе 2	17
ГЛАВА 3 ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ И ПЕТРОГРАФО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	18
3.1 Геологическая позиция	18
3.2 Строение минеральных копей и их краткое петрографо-минералогическое описание	20
3.2.1 Зеленцовская копь	20
3.2.2 Николае-Максимилиановская копь.....	24
3.2.3 Ахматовская копь	28
3.2.4 Перовскитовая копь.....	32
3.2.5 Прасковье-Евгеньевская копь.....	35
3.2.6 Шишимская копь	39
3.2.7 Общие закономерности.....	44
3.3 Выводы по главе 3	46
ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОРОД И СКВОЗНЫХ МИНЕРАЛОВ	47
4.1 Химический состав силикатно-карбонатных пород	47
4.2 Особенности состава гранатов.....	52
4.3 Особенности состава титанита	60
4.4 Особенности состава везувиана.....	71
4.5 Выводы по главе 4	81
ГЛАВА 5 ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ЭТАПЫ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД	83
5.1 Минералогия карбонатов силикатно-карбонатных пород.....	83
5.2 Химическая и Sr-изотопная характеристика карбонатов силикатно-карбонатных пород	85
5.3 U-Pb возраст гранатов и этапы образования силикатно-карбонатных пород.....	89

5.3 Выводы по главе 5	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	98
ПРИЛОЖЕНИЕ А Координаты мест отбора образцов	115
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Список сокращений и аббревиатур	116
ПРИЛОЖЕНИЕ В Химический состав породообразующих минералов	117
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Химический состав гранатов	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Химический состав титанита	128
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Химический состав везувиана	136
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж U-Pb изотопные данные	139
ПРИЛОЖЕНИЕ З Акт внедрения	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В XIX–XX веках на Южном Урале в связи с поисками новых перспективных объектов с залежами железных руд для Кусинского завода и добычи абразивного сырья (граната) были заложены минеральные копи: Зеленцовская, Николае-Максимилиановская, Ахматовская, Перовскитовая, Прасковье-Евгеньевская и Шишимская. Копи вскрыли силикатно-карбонатные породы, распространенные в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород на Южном Урале. В них описаны десятки новых минералов, имеющих научно-практическое значение [14]: перовскит (в 1839 г. Г. Розе), лейхтенбергит (в 1842 г. П.Н. Евреиновым), ксантофиллит (в 1842 Г. Розе), валуевит или клинтонаит (в 1874 г. В.И. Редикорцевым), гидроксилклиногумит (в 1999 г. В.М. Гекимянцем, Э.М. Спиридоновым и др.) и др.

На протяжении десятилетий длится дискуссия о происхождении силикатно-карбонатных пород, вскрытых минеральными копиями. Образование этих пород объясняют в рамках контактово-метасоматической (скарновой), метаморфической (родингитовой) и карбонатитовой моделей. Однако многие вопросы, касающиеся механизмов образования рассматриваемых силикатно-карбонатных пород, остаются открытыми. Дальнейшее углубленное изучение этих пород и установление их природы может дать ценную информацию о геологической истории южно-уральского региона.

Степень разработанности темы исследования

В работе В.С. Мясникова [39] была детально описана минералогия силикатно-карбонатных пород и сделан вывод о том, что эти породы являются скарнами, образованными в результате захвата карбонатных ксенолитов из вмещающих осадочных пород внедрившимся кусинско-копанским интрузивом. Позднее была высказана гипотеза о двухстадийной модели, рассматривающей преобразование ранних скарнов в жильные родингитоподобные породы в результате наложенного раннепалеозойского метаморфизма [8]. В последнее время для силикатно-карбонатных пород предлагается карбонатитовая природа образования, зарождению которой способствовали результаты онтогенических и аналитических исследований [50, 51, 52, 53, 54, 56, 57, 79, 80, 81, 82, 163].

Проблеме происхождения силикатно-карбонатных пород посвящены десятки публикаций [70, 99, 107, 109, 112, 139, 145, 146, 157, 158]. В последнее время некоторые силикатно-карбонатные породы стали определять как коровые карбонатиты, образованные за счет плавления первично осадочных карбонатных комплексов [126, 154, 167, 179]. Изотопные характеристики ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) подобных пород свидетельствуют о коровом источнике карбонатного вещества, поэтому такие породы являются псевдокарбонатитами –

метаморфическими (силикатными мраморами) или метасоматическими (скарнами) породами [67]. Истинные карбонатиты являются продуктами мантийных выплавов [67, 145].

Объектом исследования послужили силикатно-карбонатные породы из зоны контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород на Южном Урале.

Предметом исследования являются минералы силикатно-карбонатных пород, их минералого-геохимические особенности и изотопно-геохимические характеристики.

Цель работы – установление природы силикатно-карбонатных пород, расположенных в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород на Южном Урале.

Идея работы заключается в том, что при установлении природы силикатно-карбонатных пород, необходимо учитывать ключевые минералого-геохимические и изотопно-геохимические критерии, указывающие на их происхождение.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Описать минеральные ассоциации силикатно-карбонатных пород, развитых в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса с карбонатными толщами саткинской свиты на Южном Урале.
2. Выявить закономерности распределения редких и редкоземельных элементов в силикатно-карбонатных породах и их основных минералах.
3. Определить геохимическую и Sr-изотопную характеристику карбонатных минералов из силикатно-карбонатных пород.
4. Установить основные этапы формирования силикатно-карбонатных пород, развитых в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород на Южном Урале.

Научная новизна:

1. Впервые получены данные по содержанию и закономерностям распределения редких и редкоземельных элементов в гранатах, титаните и везувиане из силикатно-карбонатных пород, представленных силикатными мраморами, скарнами, родингитоподобными породами и кальцит-силикатными жилами. Установлено, что в силикатных мраморах везувиан и находящийся с ним в парагенезисе гранат обогащены LREE; в скарнах везувиан и титанит в парагенезисе с гранатом (минералом-концентратором HREE) обогащены LREE и обеднены HREE.
2. Впервые получены данные по Sr-изотопной системе карбонатов силикатно-карбонатных пород, вскрытых в южно-уральских коях. Установлено, что отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для изученных карбонатов сопоставимо с отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для рифейских известняков и

доломитов саткинской свиты и значительно отличается от величины этого отношения для карбонатитов.

3. Впервые получены доказательства, что в кальцит-силикатных жилах, секущих силикатные мраморы, родингитоподобные породы и скарны, присутствуют гранаты позднепалеозойского возраста (около 320 млн лет).

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых по пунктам 1, 2, 3, 13, 19 и 20.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенное исследование вносит значительный вклад в установление природы силикатно-карбонатных пород, расположенных в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород на Южном Урале.

Полученные результаты исследования минералов из силикатно-карбонатных пород были использованы в отчетных материалах НИР ИГГД РАН «Этапы формирования, палеогеография, литогеохимия и биостратиграфия осадочных последовательностей докембрия и фанерозоя Северной Евразии» (№ FMUW-2021-0003), что зафиксировано в акте внедрения от 22 июля 2025 г. (Приложение 3).

Результаты и научные выводы диссертации могут быть использованы при исследованиях различных силикатно-карбонатных пород, силикатных мраморов, скарнов и карбонатитов, а также в учебных курсах «Петрография», «Общая геохимия» и «Изотопная геохимия».

Методология и методы исследования

Основой для диссертационной работы послужил каменный материал, отобранный автором в ходе полевых работ 2019-2023 гг. Изученная опорная коллекция составляет порядка 170 образцов.

Петрографическое изучение образцов выполнено на кафедре минералогии, кристаллографии, петрографии Санкт-Петербургского горного университета на поляризационном микроскопе LEICA DM750 P с цифровой камерой LEICA ICC50 HD. Химический состав породообразующих минералов силикатно-карбонатных пород определен методом SEM-EDS на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM-6510LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200 в ИГГД РАН. Анализ химического состава силикатно-карбонатных пород проведен методом ICP-MS на квадрупольном масс-спектрометре ELAN-DRC-6100 во Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте имени А.П. Карпинского. Определение содержания редких и редкоземельных элементов в гранатах, титаните и везувиане выполнено методом SIMS на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в

Ярославском филиале Физико-Технологического института РАН. Минеральный вид карбонатов установлен методом XRD на рентгеновском дифрактометре Дрон Ум-1 в ИГГД РАН. Для карбонатов содержание Ca, Mg, Fe, Mn и Sr определено методом AAS на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu ICPE-9000 в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета, измерение изотопного состава Sr проводилось на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в ИГГД РАН. Изотопный анализ (U-Pb система) для гранатов проводился методом ID-TIMS в ИГГД РАН на многоколлекторном масс-спектрометре TRITON TI.

Положения, выносимые на защиту:

1. Распределение высоkozарядных элементов (U, Zr, Hf, Nb, Ta, Y и REE) в гранатах и везувиане из силикатных мраморов, гранатах, титаните и везувиане из скарнов и титаните и везувиане из родингитоподобных пород зависит от состава парагенных минералов. Обогащение перечисленных минералов Ti, Cr и V, и проявление в них положительной Eu-аномалии обусловлено наследованием химических элементов из пород кусинско-копанского интрузивного комплекса.
2. Низкие содержания Mn, Fe, Sr и отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатных минералах силикатно-карбонатных пород свидетельствуют об осадочной природе их карбонатного вещества, источником которого послужили рифейские известняки и доломиты саткинской свиты.
3. В силикатных мраморах и секущих их гранатсодержащих кальцит-силикатных жилах установлены разновозрастные гранаты (U-Pb метод, около 500 и 320 млн лет), образование которых связано с раннепалеозойским метаморфическим и позднепалеозойским гидротермально-метасоматическим событиями соответственно.

Степень достоверности результатов исследования подкреплена представительным геологическим материалом, отобранным лично автором в южно-уральских минеральных копях; применением современных методов исследования, обработки и интерпретации данных.

Апробация результатов проведена на 4 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 2 международных. За последние 3 года принято участие в 2 научно-практических мероприятиях с докладами, в том числе на 1 международной: Металлогения древних и современных океанов (2022 г., Миасс); XVIII Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (2022 г., Санкт-Петербург); Конференция «Философия науки»: научные обзоры (2022 г., Санкт-Петербург); XIX Международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (2023 г., Санкт-Петербург).

Личный вклад автора проявился на всех этапах проведённого исследования. Автор самостоятельно провел полевые работы с отбором образцов, определял цели и задачи

диссертационного исследования, проводил анализ научной литературы, участвовал в получении и обработке аналитических данных, осуществил интерпретацию полученных результатов.

Публикации

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах (пункты списка литературы № 71-78, 160), в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus.

Структура диссертации

Диссертация состоит из оглавления, введения, пяти глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 184 наименования и 8 приложений. Диссертация изложена на 141 странице машинописного текста, содержит 50 рисунков, 27 таблиц.

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.Б. Кузнецову. Автор признателен С.Г. Скублову, Ю.Б. Марину, В.И. Алексееву и В.В. Смоленскому, преподавательскому составу кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии СПГУ и сотрудникам лаборатории изотопной хемотратиграфии и геохронологии осадочных пород ИГГД РАН за обсуждение результатов исследования. За поддержку и всестороннюю помощь автор благодарен Г.Е. Ратьковскому, Е.Д. Михайловой, А.К. Гаврильчик, М.Е. Мамыкиной, В.К. Полтарак, Ю.В. Власенко, В.М. Гекимянцу и Н.П. Пугачевой. За проведение аналитических работ автор признателен сотрудникам ИГГД РАН – О.Л. Галанкиной, Н.Г. Ризвановой, Н.А. Сергеевой, Е.Б. Сальниковой, М.В. Стифеевой, А.А. Гавриловой, Т.Л. Турченко, и ЯФ ФТИАН РАН – С.Г. Симакину, Е.В. Потапову.

ГЛАВА 1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

1.1 Силикатно-карбонатные породы: терминология, минералогия и происхождение

В настоящее время активно используется термин «силикатно-карбонатные породы». Наиболее часто он применим для горных пород, представленных в равных пропорциях карбонатами и минералами других классов, генезис которых по различным причинам является предметом дискуссии [28, 67, 98]. При этом природа самих силикатно-карбонатных пород может быть различной – осадочной [97, 116], магматической [100, 139, 174], метаморфической [164, 175] или метасоматической [37, 135, 158].

Силикатно-карбонатные породы состоят, примерно, на 50 % из карбонатов. Оставшаяся часть приходится на силикаты (30-40 %), оксиды (5-20 %) и сульфиды (порядка 5 %), гидроксиды, бораты, сульфаты, ванадаты и минералы других классов. Карбонатная составляющая силикатно-карбонатных пород может быть представлена различными минеральными видами или их смесями: кальцитом или магнезитом, родохрозитом или сидеритом, доломитом или анкеритом и тд. Силикатная часть силикатно-карбонатных пород может состоять из минеральных разновидностей групп оливина (форстерит, монтichelлит), граната (андрадит,grossуляр), гумита (хондродит, гидроксилклиногумит), эпидота (эпидот, клиноцоизит), пироксена (диопсид, геденбергит), амфибола (тремолит, актинолит), серпентина (хризотил, антигорит), слюд (мусковит, флогопит), хлорита (клинохлор, шамозит) и др. Наиболее распространенные оксиды – магнетит, гематит, кварц, рутил, шпинель, ильменит, перовскит и другие минералы.

Вероятно, немаловажную роль, по причине которой установление генезиса силикатно-карбонатных пород может быть затруднено, играет их богатая минералогия. Минеральное разнообразие силикатно-карбонатных пород делает их похожими на силикатные мраморы (кальцифиры), скарны и карбонатиты. К последним породам приурочено большинство крупных месторождений редких и редкоземельных элементов в мире, в связи с чем возрастает актуальность их поиска и изучения.

Рассматривая минералогические особенности пород, близких по составу к силикатно-карбонатным (карбонатитов), следует отметить, что согласно «Петрографическому кодексу России» [17], карбонатитами называются магматические интрузивные и эффузивные породы с долей карбонатной составляющей более 50 % и с содержанием кремнезема (SiO_2) менее 20 %. По составу карбонатного вещества выделяют следующие разновидности карбонатитов [145, 168, 184]: кальцитовые (кальцикарбонатиты), доломитовые (магнезикарбонатиты), сидеритовые (феррокарбонатиты) и натровые (натрокарбонатиты). Другими распространенными минералами карбонатитов являются: флогопит, апатит, оливин (форстерит), пироксены (диопсид, эгирин-авгит), мелилит, перовскит, пирохлор, нефелин, амфиболы (рихтерит, арфведсонит и др.), гуммит,

Ti-обогащенные гранаты (Ti-андрадит, шорломит, моримотоит), ильменит, магнетит, циркон, монацит, бадделеит и другие более редкие минералы.

Необходимо отметить, что до сих пор остается актуальным вопрос происхождения карбонатитов [175]. В последнее время появляются научные публикации о коровых карбонатитах, образовавшихся за счет плавления первично осадочных карбонатных комплексов [107, 126, 154, 167, 179]. Однако, по причине того, что изотопные характеристики ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$) вышеописанных пород будут отражать коровый источник карбонатного вещества, такие породы могут являться псевдокарбонатитами – метаморфическими (мраморами или кальцифирами) или метасоматическими (скарнами) породами [67]. Истинные карбонатиты, по своему определению, являются продуктами мантийных выплавок.

Для схожих по минеральному составу с силикатно-карбонатными породами и карбонатитами – скарнов используется расширенное определение Д.С. Коржинского [21] и В.А. Жарикова [16]: скарны – это контактово-метасоматические горные породы, возникающие в зонах контакта алюмосиликатных интрузий и карбонатных пород путем их гидротермального изменения. Иными словами, скарны – это продукты высокотемпературного ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) контактового метасоматоза, характеризующегося повышенными активностями таких химических элементов как Fe, Mg и Ca и протекающего на контактах пород контрастного состава посредством гидротермальных растворов или флюидов. Различают эндоскарны, которые образованы по алюмосиликатной породе, и экзоскарны, которые образованы по карбонатной породе. По минеральному и химическому составам выделяют два типа скарнов: известковые и магнезиальные.

Известковые скарны, как правило, образуются при температуре от 700 до 400 $^{\circ}\text{C}$ в зонах контакта алюмосиликатных пород кислого-среднего состава с известняками или продуктами их метаморфизма. Для этих контактово-метасоматических пород характерно преобладание Ca-содержащих минералов. Типоморфные минералы: пироксен (диопсид-геденбергит), гранат (андрадит-гроссуляр), амфибол (тремолит-актинолит), карбонат (кальцит). Второстепенные минералы – скаполит, эпидот и везувиан. К акцессорным минералам относятся магнетит, апатит и титанит.

Магнезиальные скарны образуются при температуре от 1000 до 600 $^{\circ}\text{C}$ в результате взаимодействия магматических пород кислого или среднего состава с доломитами или магнезитами. Для магнезиальных скарнов характерны Mg-содержащие минералы. Типоморфные минералы: диопсид, шпинель, форстерит, флогопит и доломит. Второстепенные минералы: апатит, скаполит, лазурит, людвигит, магнетит, перовскит, гранат. Акцессорные минералы: апатит, K-Na полевой шпат, роговая обманка, титанит, алланит.

Силикатно-карбонатные породы, помимо карбонатитов и скарнов, по своему минеральному составу похожи на силикатные мраморы или кальцифиры. Мраморы – перекристаллизованные, преимущественно, карбонатные горные породы, которые образуются в результате метаморфизма при средних температурах и низких давлениях (400–900 °С и 0–4 кбар) карбонатных и терригенно-карбонатных осадочных горных пород: известняков, доломитов, мергелей и других [38]. В зависимости от количества минералов класса карбонатов в объеме горной породы различают мрамор (> 90 % карбонатов) и силикатный мрамор (от 15 до 90 % карбонатов). Однако метаморфические горные породы с примерно равным содержанием минералов класса карбонатов и силикатов зачастую диагностируют как «кальцифиры» [26, 65, 70, 79], хотя в настоящее время такие породы принято определять как «силикатный мрамор» [17]. Наиболее распространенные в мраморах минералы класса силикатов – волластонит, диопсид, форстерит, монтчеллит, эпидот, флогопит, скаполит, хондрит, клиногумит, андрадит, гроссуляр, клинохлор, асбест и др.; оксидов – кварц, гематит, лимонит, периклаз, брусит и др.

Таким образом, в виду того, что минеральный состав силикатно-карбонатных пород может быть близок к силикатным мраморам, скарнам и карбонатитам, проблеме установления природы силикатно-карбонатных пород посвящено множество научных публикаций. Наиболее яркими примерами могут являться силикатно-карбонатные породы проявленные в породах Тажеранского массива (Западное Прибайкалье, Россия) [70, 109, 158], месторождения Риверсайд (Калифорния, США) [99] или в комплексе Ситтампунди (Южная Индия) [112, 157]. Стоит отметить, что многие вопросы, касающиеся механизмов образования наиболее близких по составу к силикатно-карбонатным породам – карбонатитов, – до сих пор остаются открытыми [5, 43, 85, 98, 139, 145, 146, 173, 175].

Одним из геологических примеров, где природа силикатно-карбонатных пород не установлена находятся на территории Южного Урала (Россия). В зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород, минеральными копиями в Златоустовском районе Челябинской области вскрыты породы силикатно-карбонатного состава. Генезис этих силикатно-карбонатных пород дискуссионен, по своему минеральному составу они определены как скарны, кальцифиры, родингиты и карбонатиты [8, 39, 54, 79, 80, 163]. Установлению природы этих силикатно-карбонатных пород посвящена настоящая работа.

1.2 Силикатно-карбонатные породы на Южном Урале: история исследования, минералогия, проблема происхождения.

С целью добычи и переработки железных руд в 1754 г. был основан город Златоуст и открыт Златоустовский железоделательный завод, а в 1778 г. – Кусинский железоделательный завод. В связи с тем, что на заводы в основном поступали приповерхностные бурые железняки,

запасы которых быстро истощались, в окрестности заводов были организованы поиски новых перспективных объектов с залежами железных руд. Так, в 1811 г. открыта Ахматовская копь, которая получила своё название в честь горного начальника, инженера Е.Ф. Ахматова [6]. В 1867 г. открыта Николае-Максимилиановская копь, которая была названа именем главы Российского минералогического общества герцога Н.М. Лейхтербергского. Затем горным инженером Ч. В. Панцержинским в 1888 г. заложена Еремеевская копь, названная в честь известного русского минералога, академика П.В. Еремеева. Последней заложённой выработкой при поисках железных руд в 1902 г. стала Зеленцовская копь, которая именована в честь горного инженера А.А. Зеленцова [91]. В настоящее время Еремеевская, Ахматовская и Николае-Максимилиановская копи включены в состав Национального парка "Таганай" и являются памятниками природы.

Параллельно освоению и добыче железорудных залежей в пределах этого же района Южного Урала осваивались и другие минеральные копи. Целью заложения копей послужили поиски и разведка новых месторождений полезных ископаемых, которые сопутствовались добычей ювелирного и абразивного сырья – граната. Одной из первых в 1833 г. П.Н. Барботом-де-Марни была заложена Шишимская копь [53]. Немного позднее, в 1869 г. В.И. Редикорцевым открыта Прасковье-Евгеньевская копь, а в 1876 г. М.Ф. Норпе – Перовскитовая копь, она же Редикорцевская копь.

Так, по мере накопления данных о геологическом строении Южного Урала определен ряд минеральных копей, которыми вскрыты силикатно-карбонатные и секущие их жильные кальцит-силикатные породы со схожими минеральными ассоциациями (с севера-востока на юго-запад): Зеленцовская, Ахматовская, Николае-Максимилиановская, Перовскитовая, Прасковье-Евгеньевская и Шишимская. В процессе исследования силикатно-карбонатных пород были охарактеризованы многие минералы из этих пород. Например, в 1940 г. была опубликована работа, посвящённая титанистому везувиану [39]. Гранаты из пород Шишимских гор впервые были исследованы Г. Розе в XIX веке, затем, практически через сто лет, данные по этим гранатам были обновлены [96]. Обобщённый состав гранатов по главным элементам был опубликован и в наше время [54]. В.А. Поповым исследованы кристаллы монтichelлита и рассмотрена минералогия Прасковье-Евгеньевской копи [52, 53]. Для силикатно-карбонатных пород из этих и других копей были проведены работы по изучению шпинели [35], кальцитрита [60, 69], перовскита [9, 79] и других минералов. Т.Д. Бочарниковой с соавторами [6] был оценён флюидный режим по результатам исследования включений в апатите. В последнее время при помощи локальных методов исследования проведено изучение химического состава наиболее часто встречающихся в силикатно-карбонатных и во вмещающих породах минералах – граната, титанита и везувиана [71, 72, 78].

В виду особенностей минерального состава силикатно-карбонатных и секущих их жильных кальцит-силикатных пород, несколько десятилетий длится дискуссия об их происхождении. Образование этих пород объясняют в рамках контактово-метасоматической (скарновой), метаморфической (родингитовой) и карбонатитовой моделей.

Вначале была предположена скарновая модель с выделением эндо- и экзоскарнов [39, 40]. В.С. Мясников описал два типа контактовых образований [39]: 1) возникшие на контактах известняков с внедрившимися в них габбро; 2) возникших на контактах габбро с захваченными ксенолитами. Для обоих типов контактовых образований установлена их последовательная смена. Первая группа пород характеризуется (от габбро к известняку): сосюритизированное габбро (иногда амфиболит), меланократовое габбро, амфиболовая порода (с прожилками титаномагнетита) амфибол-хлоритовая порода, серпентин-хлоритовая порода, мраморизованный известняк. Вторая группа пород характеризуется (от габбро к ксенолиту): габбро эпидотизированное, габбро-пегматит, везувиан-гранатовая или пироксен-хлорит-гранатовая порода, пироксен-хлоритовая порода или хлоритовый сланец (со шпинелью и перовскитом), серпентин-хлоритовая порода, офикальцит с клиногумитом, магнетитом и перовскитом, мраморизованный известняк с форстеритом, клиногумитом и серпентином и др. В.С. Мясников отметил, что преобразование габбровых пород заключается в замещение гранатом и везувианом их главных компонентов – плагиоклаза и пироксена [39]. Однако автор подчеркнул сложное строение этих пород, связанное с неравномерным распределением порообразующих минералов, представленных прослоями, пятнами, оторочками или жилами.

Позднее в рассматриваемых минеральных копиях были проведены геологические работы, в ходе которых установлен новый минерал (гидроксилклиногумит) и описаны породы с эпигенетической минерализацией родингитового типа – родингиты и родингитоподобные образования (силикатно-карбонатные породы), сформированные за счет габброидов и ранее образованных скарнов [7, 8, 11, 49, 118]. Типоморфными минералами этих пород являются ильменит, перовскит, титанит, хлориты, гранаты, везувиан, эпидот, тремолит и кальцит [8]. В.М. Гекимянцем из родингитов и родингитоподобных образований были выделены монофракции перовскита, для которого U-Pb методом был определен возраст. Возраст перовскита составил 530–450 млн, что позволило описать происхождение рассматриваемых пород в рамках раннепалеозойского низкоградного регионального метаморфизма пренит-пумпеллиитовой и пумпеллиит-актинолитовой фаций [8, 10, 68].

В последнее время для силикатно-карбонатных пород, вскрытых минеральными копиями, предлагается карбонатитовая природа образования. Зарождению карбонатитовой гипотезы поспособствовали результаты онтогенетических и аналитических исследований. По результатам многократных геологических работ в рассматриваемых минеральных копиях В.А. Поповым

детально охарактеризованы многие минералы, минеральные ассоциации и парагенезисы, проявленные в горных выработках, что опубликовано в ряде работ [50, 51, 52, 53, 54, 56, 56, 57]. При помощи онтогенического анализа минеральных агрегатов В.А. Поповым [55, 58] описаны минерально-вещественные и структурно-текстурные особенности силикатно-карбонатных пород, что позволило сделать вывод об их формировании из карбонатного расплава (расствора?) в карбонатит-скарновой системе.

В то же время С.Ю. Степановым с коллегами были проведены исследования элементов-примесей в кристаллах перовскита, а также U–Pb-методом уточнен их возраст [79, 80, 81, 82, 163]. В результате исследования перовскита, авторы отметили близость характера спектров распределения REE для изученных кристаллов к распределению REE для перовскита из различных карбонатитов [79, 81, 82]. Особенности распределения REE в перовските, дополненные его U-Pb возрастом (в интервале 500–460 млн лет) позволили сделать предположение о том, что рассматриваемые силикатно-карбонатные породы являются карбонатитами, происхождение которых связано с эндогенной активностью в пределах Западного склона Южного Урала в раннем палеозое.

Таким образом, изучение силикатно-карбонатных и секущих их жильных кальцит-силикатных пород, а также их породообразующих минералов с использованием современных локальных аналитических методов, способствуют установлению условий их образования и определению природы силикатно-карбонатных и кальцит-силикатных пород. Важность установления природы этих пород обусловлена пониманием процессов их образования. Полученная информация способствует уточнению геологической истории южно-уральского региона, его тектонических процессов и условий формирования.

1.3 Выводы по главе 1

Проведен обзор представлений о составе и происхождении силикатно-карбонатных пород в мире. Отдельно рассматривается природа силикатно-карбонатных, расположенных в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород на Южном Урале. На сегодняшний день открыта дискуссия о происхождении этих пород, образование которых объясняют в рамках контактово-метасоматической (скарновой), метаморфической (родингитовой) и карбонатитовой моделей. Изучение силикатно-карбонатных и секущих их жильных кальцит-силикатных пород, а также их породообразующих минералов, с использованием современных локальных аналитических методов способствует установлению условий их образования и определению природы происхождения.

ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе полевых работ на Южном Урале в период с 2019 по 2023 гг. автором посещены Зеленцовская, Николае-Максимилиановская, Ахматовская, Перовскитовая, Прасковье-Евгеньевская и Шишимская минеральные копи, где было отобрано 163 образца. Кроме того, для проведения минералого-геохимического исследования научно-вспомогательным фондом Горного музея Санкт-Петербургского горного университета (СПГУ) было предоставлено 6 штуфов (605/10, 605/29, 851/7, 851/34, 851/42 и 854/44).

Макроскопическое изучение пород и минералов проводилось с использованием стереоскопического бинокулярного микроскопа МБС-1 в лаборатории изотопной геологии и геохронологии осадочных пород Института геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук (ИГГД РАН). Для проведения минералого-петрографических и геохимических исследований образцы были распилены на несколько частей. Всего изготовлено 147 шлифов, 26 прозрачно-полированных шлифов (ППШ) и 10 аншлифов. Изготовление микропрепаратов проводилось в шлифовальной мастерской ИГГД РАН. Петрографическое изучение выполнено на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского Горного университета императрицы Екатерины II (СПГУ) на поляризационном микроскопе LEICA DM750 P со встроенной цифровой камерой LEICA ICC50 HD. Третья часть от каждого образца измельчена до размерности <0.4 мм. Выделение мономинеральных фракций из измельченных проб осуществлялось при помощи роликового электромагнитного сепаратора и тяжелых жидкостей, после чего промывались спиртом и просушивались.

2.1 Методы исследования состава пород

Для исследования химического состава силикатно-карбонатных пород было выбрано шесть представительных проб, в которых доля силикатной части либо в процентном соотношении соответствует карбонатной, либо над ней преобладает. Анализы силикатно-карбонатных пород на главные, редкие и редкоземельные элементы (REE) проводились после их предварительного истирания. Валовые порошковые пробы силикатно-карбонатных пород были переведены в раствор и изучены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Метод ICP-MS. Измерения проводились на квадрупольном масс-спектрометре ELAN-DRC-6100 по стандартной методике с использованием кислотного разложения в смеси кислот $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (ВСЕГЕИ). Контроль точности измерения осуществлялся при помощи геологических стандартов USGS. Относительная погрешность определения для более чем 70 элементов не превышает 5-10%: для REE менее 5%, для Rb, Sr, Ba, Nb, Ta, Zr, Hf, U и Th менее 10%. Нижние пределы обнаружения колеблются в пределах 0.01% для главных и 0.005-0.010 ppm для большинства редких и редкоземельных элементов.

2.2 Методы исследования состава минералов

Особенности состава главных, второстепенных и акцессорных минералов в породах изучались при помощи прозрачно-полированных шлифов и аншлифов. Для детального изучения состава минералов класса силикатов (граната, везувиана и титанита), из штуфов и мономинеральных фракций были отобраны зерна, которые помещены в шайбы из эпоксидной смолы (диаметр 2.5 сантиметра) и отполированы до выхода на поверхность их срединных частей.

Метод SEM-EDS. Содержание главных элементов в минералах, а также особенности их строения и взаимоотношения с другими минералами, определено в режиме композиционного контраста на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионной приставкой JED-2200 (ИГГД РАН) – SEM-EDS. Условия съемки для электронного микроскопа: ускоряющее напряжение катода 20 кВ, фокусное расстояние 10 мм; диаметр пучка электронов 3–5 мкм. В качестве эталонов использовалась коллекция природных минералов и соединений химических элементов (ИГГД РАН). Расчет кристаллохимических формул произведен при помощи программы Minal 3.0 (разработчик: Д.В. Доливо-Добровольский, ИГГД РАН).

Метод SIMS. Содержание редких и редкоземельных элементов в тех же участках минералов, что и при анализе методом SEM-EDS, определено в Ярославском филиале Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук (ЯФ ФТИАН РАН) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). Относительная ошибка измерения составляет 10–15 % для элементов с концентрацией > 1 ppm и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm. Предел обнаружения 0.005–0.010 ppm. При построении графиков со спектрами распределения REE, их содержание нормировалось на состав хондрита CI [144].

После предварительного измельчения образцов до размерности < 0.4 мм и выделения мономинеральных фракций, часть карбонатной фракции была доистерта в агатовой ступке до размерности < 0.1 мм (порошковая проба). Далее описаны методы исследования карбонатной части силикатно-карбонатных пород.

Метод XRD. Минеральный вид карбонатов в порошковой пробе определялся при помощи порошковой дифрактометрии (X-ray diffraction – XRD) на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ-1 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при силе тока 20 мА и напряжении 30 кВ (ИГГД РАН). Скорость детектора – 2 град/мин, начальный и конечный углы – 4 и 65° , щель – 1:6:0.25. После обработки дифрактограмм вычислены кристаллохимические параметры пиков, которые были обработаны методом Ритвельда (Rietveld).

Метод AAS. Атомно-абсорбционным методом (AAS) для карбонатной части силикатно-карбонатных пород определено содержание Ca, Mg, Mn, Fe и Sr на атомно-эмиссионном спектрометре Shimadzu ICPE-9000 (ресурсный центр МАСВ, Санкт-Петербургский

государственный университет) после предварительного растворения порошковых карбонатных проб в 1N растворе HCl (ИГГД РАН). Относительная погрешность определения содержания элементов составила менее 5%.

2.3 Изотопные методы исследования

Rb-Sr метод. Изучение изотопного состава Sr в карбонатной части силикатно-карбонатных пород проведено после растворения порошковых проб в 1N соляной кислоте при комнатной температуре 20–25°C. Выделение Sr из раствора происходило на катионите Dowex AG50Wx8. Измерение изотопного состава Sr проводилось на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI (ИГГД РАН). Среднее значение в стандартном образце NIST SRM 987 в период работы составило 0.71027 ± 0.00001 (2σ , $n=20$). Измеренные значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ округлены до десятитысячного знака.

По причине отсутствия в исследуемых силикатно-карбонатных породах классических минералов-геохронометров (например, циркона или рутила) для оценки возраста силикатно-карбонатных пород произведено датирование нетрадиционного минерала-геохронометра – кальциевого граната, богатого U. Геохронологические исследования гранатов из силикатно-карбонатных пород проведены в лабораториях изотопной геологии и геохронологии и геохимии изотопов ИГГД РАН.

U-Pb ID-TIMS метод. Процедура предварительной обработки включала ультразвуковую очистку в 1N растворе соляной кислоты и последующую кислотную обработку в 2, 3.3 и 8N растворе HCl. Разложение граната и процедуры химического выделения U и Pb осуществлялись в соответствии с модифицированными методиками, описанными в работе [83]. Для определения содержания Pb и U использован смешанный индикатор ^{235}U - ^{208}Pb . Изотопный состав U и Pb определен на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI. Точность определения U/Pb отношений и содержаний U и Pb составила 0.5%. Холостое загрязнение не превышало 10 пг для Pb и 1 пг для U. Обработка полученных в ходе экспериментов данных осуществлялась в программах «PbDat» и «ISOPLOT» [142]. При расчёте возрастов использованы общепринятые значения констант распада урана [162]. Поправки на обычный Pb введены в соответствии с модельными величинами [159], а также с использованием метода трёхмерных линейных изохрон. Все ошибки приведены на уровне 2σ .

2.4 Выводы по главе 2

Применение современных методик в комплексе с передовыми аналитическими методами исследования позволило получить представительные данные по химическому составу силикатно-карбонатных пород, породообразующих и акцессорных минералов, изотопные характеристики карбонатов, а также U-Pb возраст гранатов, послужившие основой для дальнейшего установления природы силикатно-карбонатных пород и этапов их образования.

ГЛАВА 3 ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА РАБОТ И ПЕТРОГРАФО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Геологическая позиция

Уральская складчатая область расположена между Восточно-Европейским и Западно-Сибирским кратонами и сформирована на восточной окраине дорифейского Восточно-Европейского континента. Урал – один из наиболее известных внутриконтинентальных складчатых поясов, характеризующийся многоэтапным тектономагматическим развитием [43]. В своем развитии он последовательно прошёл рифтогенную, океаническую, островодужную и коллизионную стадии.

Уральский складчатый пояс сложен различными по возрасту комплексами: осадочными, магматическими и метаморфическими. В обобщенном вертикальном разрезе выделяют 5 структурно-вещественных комплексов, соответствующих основным стадиям его развития [59]: 1) архейско-раннепротерозойский (выходы древнего кристаллического фундамента); 2) рифейско-вендский (формирование тиманид); 3) позднекембрийско-раннеюрский (развитие уралид) 4) среднеюрско-миоценовый (платформенный); 5) плиоцен-четвертичный (неоорогенный). В тектоническом отношении Урал подразделяется на Западную (палеоконтинентальный сектор) и Восточную (палеоостроводужный сектор) части, которые разделены шовной зоной Главного Уральского разлома (ГУР) [59].

Рассматриваемые в настоящей работе минеральные копи (Зеленцовская, Николае-Максимилиановская, Ахматовская, Перовскитовая, Прасковье-Евгеньевская и Шишимская) расположены в Западной части Уральского складчатого пояса. Эти горные выработки заложены на Южном Урале в Шишимских, Чувашских и Назямских (Назминских) горах Челябинской области – площадь листа N-40-XII Государственной геологической карты Российской Федерации [4]. Копи расположены в зоне контакта среднерифейского кусинско-копанского клинопироксенит-габбро-гранитового интрузивного комплекса и раннерифейских осадочных карбонатных пород саткинской свиты (рисунок 3.1).

Кусинско-копанский интрузивный комплекс и осадочные последовательности саткинской свиты являются неотъемлемой частью крупной тектонической структуры Уральского складчатого пояса – Башкирского мегаантиклинория. Башкирский мегаантиклинорий – это тектоническая структура, характеризующаяся складчато-надвиговым строением, которая разделена субмеридиональным Зюраткульским глубинным разломом на Тараташский антиклинорий и Кувашско-Машакскую структуру [1, 89]. Тараташский антиклинорий представляет собой крупную складчато-глыбовую вытянутую с юго-запада на северо-восток структуру, ограниченную с северо-запада Айлинским надвигом, а с юго-востока Зюраткульским разломом. Кувашско-Машакская структура с северо-запада ограничена Зюраткульским разломом,

трассирующимся почти на всём своём протяжении интрузивными образованиями кусинско-копанского клинопироксенит-габбро-гранитового комплекса. Юго-восточной границей этой структуры Башкирского поднятия служит Главный Уральский разлом.

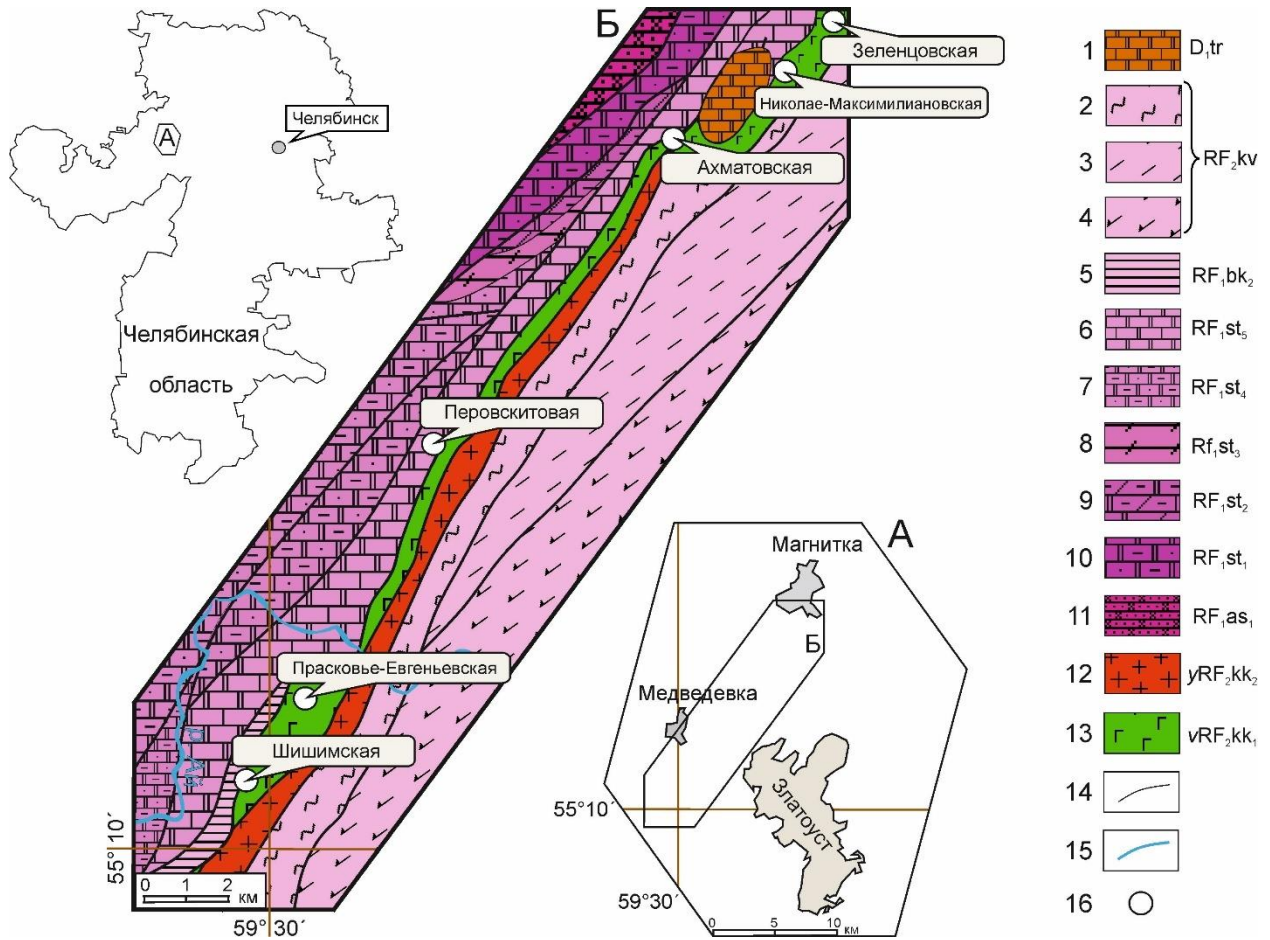


Рисунок 3.1 – Географическая (А) и геологическая (Б) карты-схемы района работ. Условные обозначения: 1 – доломиты, известняки тирлянкой свиты; 2–4 – метаморфические толщи кувашкой свиты: 2 – сланцы слюдисто-хлоритовые, слюдисто-кварцевые, полевошпат-кварцевые, филлиты, 3 – сланцы двуслюдяные с гранатом, 4 – амфиболиты, сланцы двуслюдяные биотит-амфиболитовые, амфибол-полевошпатовые; 5 – аргиллиты и алевролиты бакальской свиты; 6–10 – осадочные толщи саткинской свиты: 6 – доломиты и доломитовые известняки нижнекусинской подсвиты, 7 – доломиты, доломиты песчанистые и глинистые верхнекусинской подсвиты, 8 – сланцы глинистые, алевроитистые половинкинской подсвиты, 9 – доломиты глинистые и мергели доломитовые нижнесаткинской подсвиты, 10 – доломиты глинистые и песчанистые верхнесаткинской подсвиты; 11 – песчаники полевошпат-кварцевые айской свиты; 12–13 – кусинско-копанский интрузивный комплекс: 12 – граниты, 13 – габбро, габбронориты, горнблендиты, клинопироксениты; 14 – контакт пород; 15 – водоёмы; 16 – минеральные копи. Построены В.С. Стативко на основе Госгеолкарты-200/2 листа N-40-XII [4] с изменениями. Координаты расположения минеральных копей приведены в таблице А.1

(Приложение А)

Осадочные породы Тараташского антиклинория обрамляют кусинско-копанский интрузивный комплекс с запада и имеют раннерифейский возраст. Вблизи комплекса обнажены алевролиты и углеродисто-глинистые сланцы айской свиты, а также доломиты и доломитовые мергели саткинской свиты. Породы этих свит катагенетически преобразованы [64]. Возраст вулканогенных цирконов из осадочных пород айской свиты составляет 1752 ± 11 млн лет [25]. Возраст карбонатных пород саткинской свиты 1550 ± 30 млн лет [30, 31]. К востоку от интрузивного комплекса распространены метаморфические толщи кувашской свиты, предположительно, среднего рифея. Кувашская свита сложена сланцами слюдисто-хлоритового, слюдисто-кварцевого, полевошпат-кварцевого состава, сланцами двуслюдяными с гранатом, двуслюдяными биотит-амфиболитовыми, амфибол-полевошпатовыми, филлитами, амфиболитами.

Вдоль Зюраткульского разлома в среднерифейское время внедрился кусинско-копанский клинопироксенит-габбро-гранитовый интрузивный комплекс. Комплекс имеет силлообразную форму и сформирован в две фазы среднерифейского возраста. Ранняя фаза представлена дифференцированными породами основного состава – преимущественно габброидами, реже габбро-норитами, горнблендитами и клинопироксенитами с сингенетичной рудной вкрапленностью железотитановых руд [1]. Поздняя фаза сложена гранитоидами. Время формирования массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса в настоящее время оценивается в интервале 1390–1350 млн лет [24, 87, 88]. Кусинско-копанский интрузивный комплекс имеет важное стратиграфическое и минерагеническое значение. Он прорывает осадочные породы стратотипа нижнего рифея [64], определяя верхнюю границу раннего рифея. Кроме того, со временем становления кусинско-копанского магматического комплекса связано метасоматическое масштабное преобразование карбонатных пород саткинской и бакальской свит нижнего рифея, что привело к образованию здесь крупных месторождений магнезитов 1380–1350 млн лет назад [47, 48].

3.2 Строение минеральных копей и их краткое петрографо-минералогическое описание

3.2.1 Зеленцовская копь

Геологическая характеристика. Зеленцовская копь расположена в Назымских горах Кусинского района Челябинской области на восточной окраине п. Магнитка. На сегодняшний день копь находится в одном из провалов в зоне обрушения подземных выработок Кусинского месторождения ильменитовых и магнетитовых (титаномagnetитовых) руд. В бортах провалов можно наблюдать выходы габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса с сингенетической титаномagnetитовой рудной минерализацией, а также тела пород силикатно-карбонатного состава, которые находятся в массиве габброидов в виде округлого тела, диаметр которого достигает 15 м, и обладают зональным строением (рисунок 3.2).

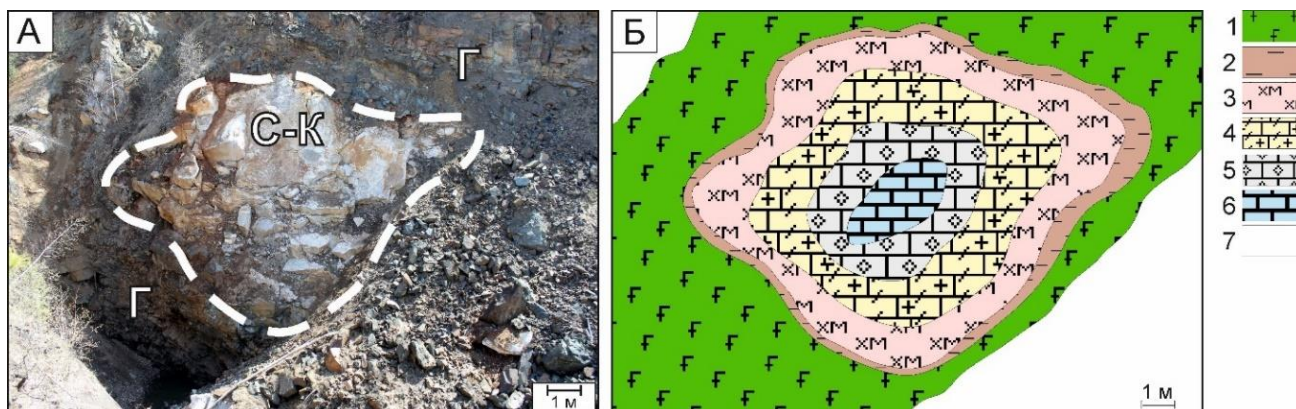


Рисунок 3.2 – Фотография (А) и геологическая схема (Б) восточной стенки провала в Зеленцовской копи. Условные обозначения: 1 – амфибол-эпидотизированное габбро; 2 – сланцы; 3 – карбоонат-гранат-везувиан-оливиновая порода; 4 – гранат-клиногумит-везувиан-карбонатная порода; 5 – брусит-клиногумит-карбонатная порода; 6 – брусит-карбонатная порода с хлоритом; 7 – задерновано; здесь и далее: С-К – силикатно-карбонатные породы, Г – габброиды, пунктир – зона контакта силикатно-карбонатных пород и габброидов

Первое геологическое описание копи, в котором породы силикатно-карбонатного состава определены как мраморизованный известняк, выполнено в 1935 году Д.Д. Топорковым. В отчете Ф.П. Левченко в 1961 году эти же породы названы «карбонатным ксенолитом» [91]. Позднее в них была описана эпигенетическая минерализация родингитового типа [9, 10], возраст которой определен U-Pb методом по перовскиту и находится в интервале 530–450 млн [8]. При этом образование самих силикатно-карбонатных пород обуславливают несколькими этапами: захватом и перекристаллизацией небольшого ксенолита из доломитов саткинской свиты (последние распространены на западе от габброидов кусинско-копанского комплекса), воздействием флюида, связанного с внедрением гранитоидов Рябиновского массива [91].

Петрографическая характеристика. Центральная часть силикатно-карбонатного тела определена как гиганто-, крупно- и среднезернистый силикатный мрамор (кристаллический карбонат голубого цвета) или кальцифир с рудной минерализацией (магнетитом). В целом, силикатно-карбонатные породы более чем на 50 % сложены кальцитом, а также второстепенными минералами: оливином (форстеритом, монтichelлитом), гидроксилклиногумитом, везувианом, хлоритом (клинохлором), гранатом (гроссуляр-андрадитового ряда), шпинелью, титанитом, перовскитом, магнетитом и др (рисунок 3.3).

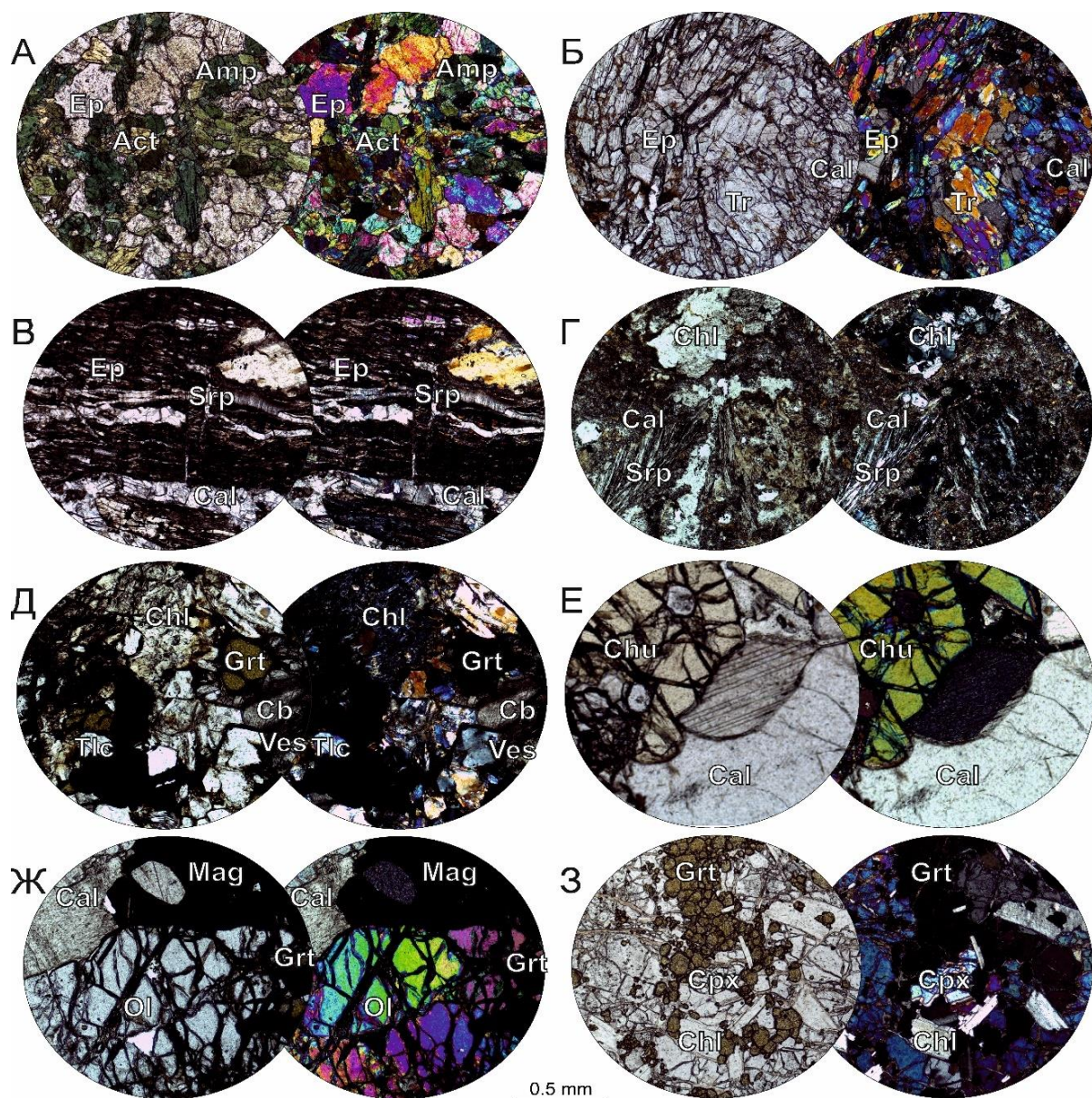


Рисунок 3.3 – Фотографии шлифов в параллельных (слева) и скрещенных (справа) николях пород из Зеленцовской копи: А – амфиболизированное габбро, Б – амфиболит, В – эпидот-серпентин-карбонатный сланец, Г – кварц-эпидот-серпентин-карбонатный сланец, Д – гранат-везувиан-карбонатная порода с хлоритом, Е – форстерит-клиногумит-карбонатная порода, Ж – гранат-форстерит-карбонатная порода, 3 – гранат-хлорит-пироксеновый скарн. Здесь и далее: список сокращений и аббревиатуры минералов по [176] приведены в таблице Б.1 (Приложение Б)

Контактные зоны силикатно-карбонатных пород с вмещающими габброидами представлены рассланцованными роговиками (?) – сланцами кварц-хлорит-биотит-карбонатного состава, сланцеватыми породами кварц-эпидот-серпентин-карбонатного состава с обильной рудной минерализацией и глинисто-карбонатными породами. Структура неравномернотекстурированная, текстура полосчатая с элементами пятнистой.

В направлении от центра к периферии геологического «тела» силикатно-карбонатных пород (силикатные мраморов) в составе начинают постепенно преобладать клиногумит и форстерит. Затем в породах появляются гранаты, везувиан и шпинель. Местами встречаются зерна клиноцоизита и минералы группы хлорита (клинохлор?). Количество карбоната в центральных частях этих пород более 80 %, а в краевых – менее 30 %. Структура пород гранобластовая, текстура массивная, с элементами пятнистой. В породах также распространены поздние гидротермальные кальцит-силикатные жилы с магнетитом.

Эндоконтакт характеризуется известковыми скарнами и амфиболитами. Структура нематобластовая с элементами гранобластовой, текстура массивная. Местами встречаются реликтовые минералы (плаггиоклаз, пироксен) и определяется реликтовая габбровая структура, что позволяет сделать предположение о первичном составе этих пород, соответствующим габбро. При этом по трещинам в габброидах развиты гранат-хлорит-пироксеновые породы скарнового состава, в которых часто встречается эпидот.

Минералогическая характеристика. Результаты исследования минералов в ПППШ методом SEM-EDS приведены в таблице В.1 (Приложение В), особенности строения минералов отображены на рисунке 3.4. В силикатных мраморах, в которых карбонаты преобладают над силикатной частью, карбонаты представлены кальцитом. Гранаты являются андрадитами, содержание Al_2O_3 и TiO_2 в которых приблизительно равно и достигает 2 мас. %, а MgO и Cr_2O_3 – 0.41 и 0.26 мас. % соответственно. Оливин в исследуемых породах является форстеритом, концентрация FeO в нем достигает 1.43 мас. %, а MnO – 0.39 мас. %. Минералы группы хлорита характеризуются Mg -содержащими разновидностями – вероятно, клинохлором с содержанием FeO до 2.00 мас. %. Минералы группы апатита, по причине того, что содержат в себе SiO_2 – 10.19 мас. %, Na_2O – 0.32 мас. %, P_2O_5 – 18.24 мас. %, Cl – 1.46 мас. %, SO_3 – 14.07 мас. % и V_2O_5 – 0.99 мас. %, могут быть определены как элестадит. В силикатно-карбонатных породах также установлены перовскит и шпинелиды, последние представлены двумя разновидностями – шпинелью и магнезиоферритом.

В силикатных мраморах, где силикатная часть преобладает над карбонатной, гранаты также представлены андрадитами, в которых концентрация Al_2O_3 и TiO_2 достигает 2.97 и 3.73 мас. % соответственно, при MgO и Cr_2O_3 – 0.87 и 0.45 мас. % соответственно. Оливин может быть определен как форстерит, содержание FeO в нем достигает 1.52 мас. %. Хлорит характеризуется Mg -содержащей разновидностью – клинохлором с содержанием FeO 1.94 мас. %. Минералы группы апатита могут быть определены как элестадит, хотя в сравнение с таковыми из силикатно-карбонатных пород, они обеднены SiO_2 – 4.56 мас. %, Cl – 1.28 мас. %, SO_3 – 6.16 мас. %, и обогащены Na_2O – 0.78 мас. %, P_2O_5 – 32.52 мас. % и V_2O_5 – 1.31 мас. %. Кроме того, в этих

породах развиты карбонаты, которые представлены кальцитом, а также перовскит и магнезиоферрит.

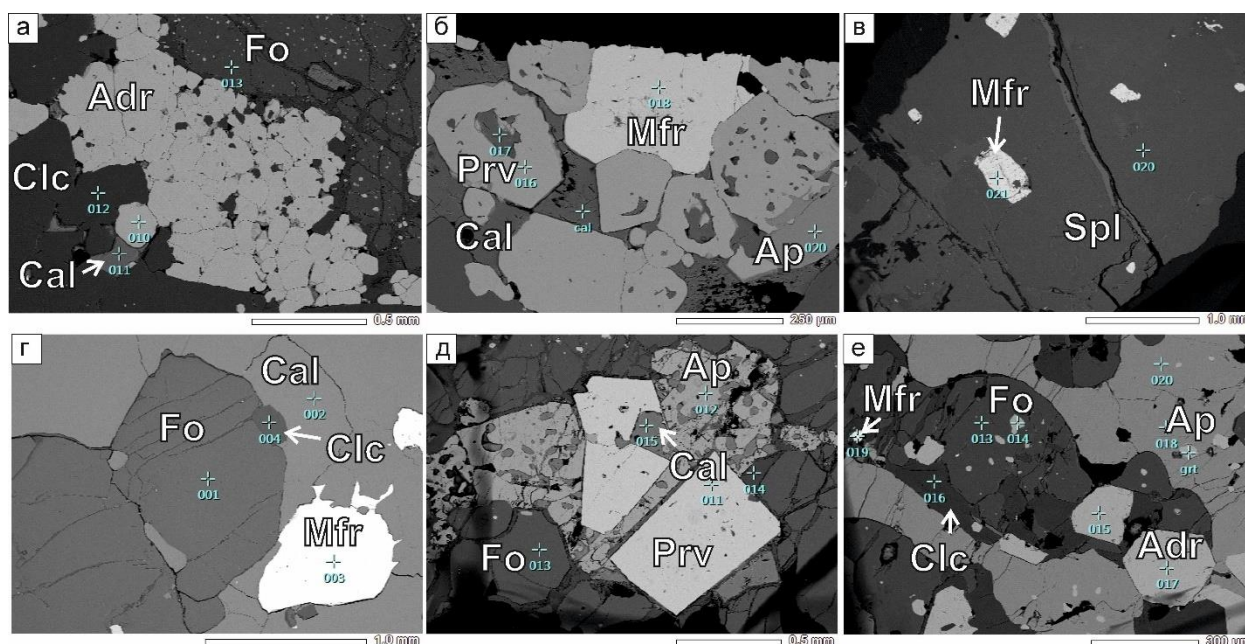


Рисунок 3.4 – BSE-фотографии ППШ силикатных мраморов (силикатно-карбонатных пород) из Зеленцовской копи: а – андрадит-форстеритовый (ЗК-1), б – андрадит-форстеритовый с перовскитом, магнезиоферритом и эллестадитом (ЗК-2), в – шпинель-форстеритовый (ЗК-3), г – форстерит-клиногумитовый (ЗК-11); д – форстеритовый (ЗК-4), е – андрадит-форстеритовый с апатитом (ЗК-10). Наименование ППШ и точки анализов соответствуют данным в таблице В.1 (Приложение В)

3.2.2 Николае-Максимилиановская копь

Геологическая характеристика. Николае-Максимилиановская копь расположена примерно в 1 км по южной дороге (в сторону Златоуста) от пос. Магнитка, в 3 км на северо-восток от Ахматовской копи. На сегодняшний день копь входит в состав национального парка «Таганай» и представляет собой целую серию обвалившихся шахт и ряд неглубоких канав и шурфов (всего выработок 17). По причине того, что горными выработками вскрыты только лишь отдельные фрагменты горных пород, построить единую геологическую «картину» для этой минеральной копи на сегодняшний день затруднительно. Выработками, как правило, вскрыты породы с минеральными ассоциациями скарнов и родингитов, которые развились по карбонатным породам в зонах их контакта с габброидами и гранитоидами кусинско-копанского комплекса. Наиболее продуктивная часть копи именуется «Эпидотовой сопкой», которая сложена преимущественно эпидотовой, гранатовой и пироксен-хлоритовой породой с крупными кристаллами эпидота. Набор минеральных ассоциаций в Николае-Максимилиановской копи схож с минеральными ассоциациями Зеленцовской и Ахматовской копей.

В целом, копьё вскрыты амфиболиты, в массиве которых расположены карбонатные (силикатно-карбонатные) породы, протяженностью около 500 м (рисунок 3.5). Силикатно-карбонатные породы бруситизированы, содержат клиногумит, форстерит и перовскит. Контакты карбонатных пород с амфиболитами характеризуются амфибол-хлоритовыми породами и хлоритовыми сланцами [39], которые сопровождаются везувиан-эпидот-хлоритовой жильной минерализацией с пироксеном и магнетитом («Эпидотовая сопка») мощностью порядка 10 см. При этом центральную часть карбонатных пород сечет дайка хлорит-гранатовой породы мощностью от первых десятков сантиметров до первых метров, которая местами сохраняет участки измененного габбро или габбро-пегматита [39]. По трещинам во всех вышеописанных породах развиты скарны, которые сопровождаются щётками кристаллов граната, титанита, хлорита и кальцита.

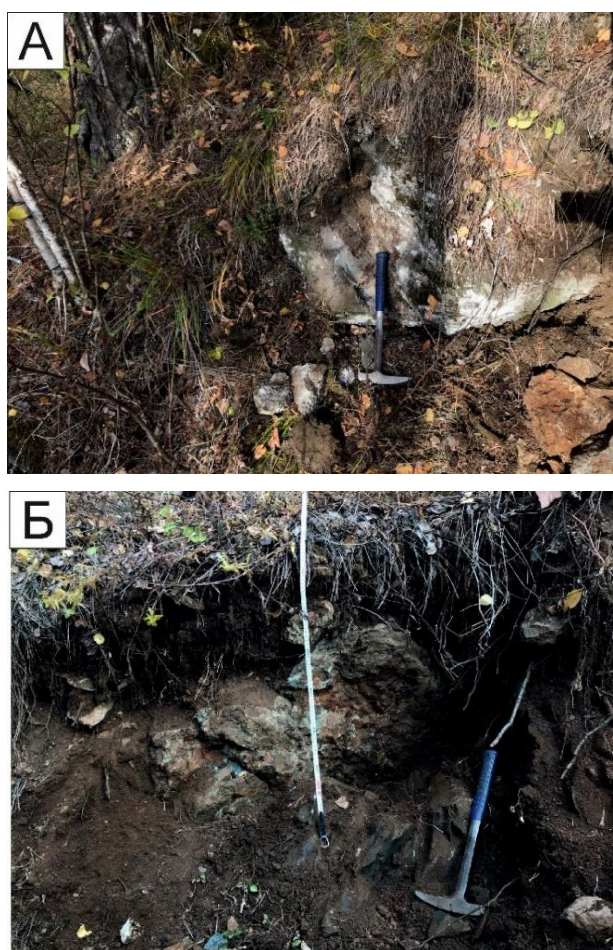


Рисунок 3.5 – Обнажения пород в пределах Николае-Максимилиановской копи: А – силикатно-карбонатные породы, Б – амфибол-хлоритовые породы

Петрографическая характеристика. Силикатно-карбонатные породы определены как силикатные мраморы или кальцифиры, сложены более чем на 90 % карбонатами (рисунок 3.6). В этих породах распространены минералы группы хлоритов (клинохлор?), встречаются тальк и брусит – на долю этих трех минералов приходится не более 10 % от объема породы. Кроме того,

в кальцифирах встречаются единичные зерна амфиболов ряда актинолит-тремолит, клиногумит и минералы группы оливина (форстерит). Структура пород гранобластовая, текстура массивная.

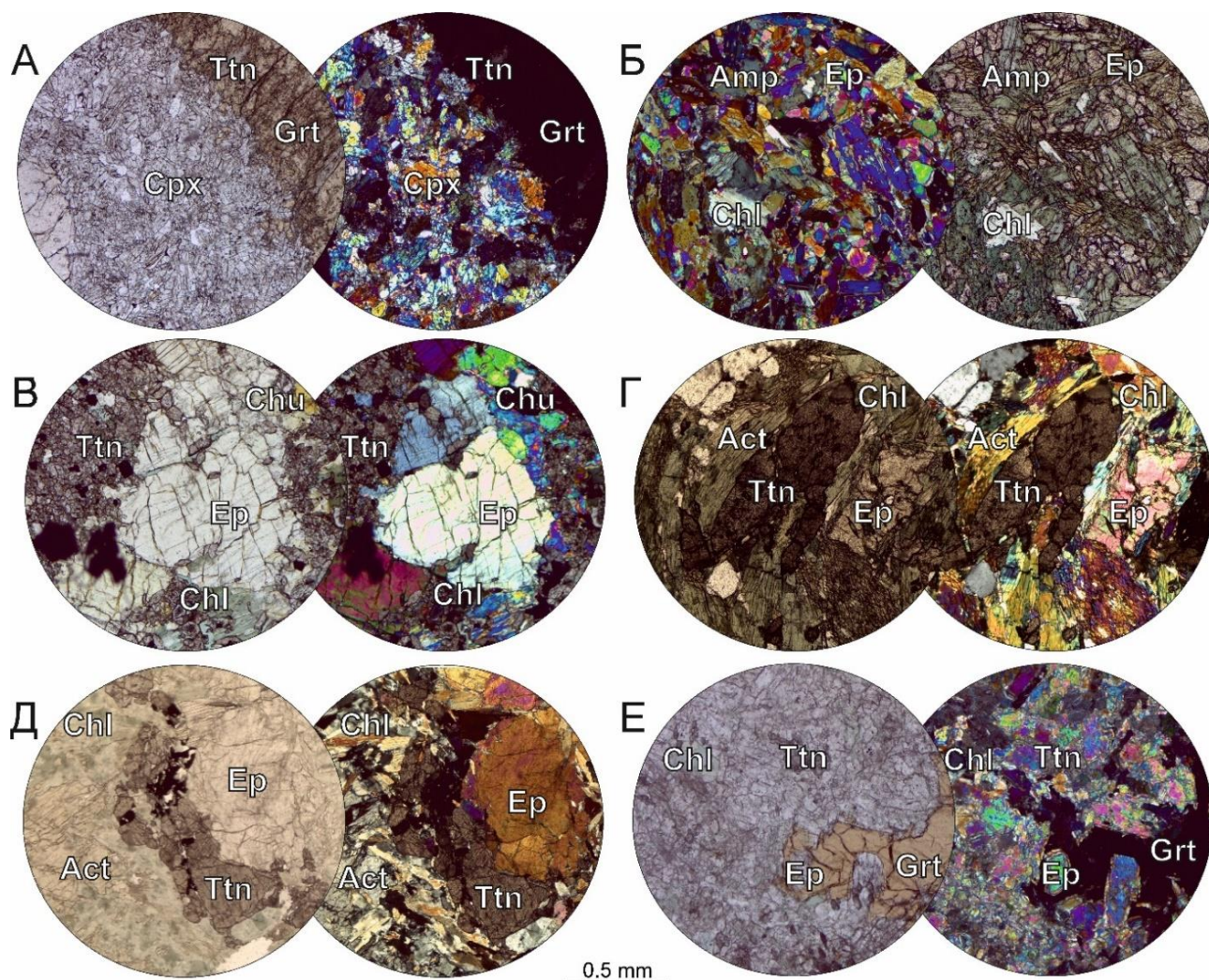


Рисунок 3.6 – Фотографии шлифов в параллельных (слева) и скрещенных (справа) николях пород из Николае-Максимилиановской копи: А – брусит-хлоритовый мрамор (силикатно-карбонатная порода), Б – амфиболит, В – гранат-пироксеновый скарн, Г – амфибол-эпидотовый скарн, Д – амфибол-эпидотовый скарн, Е – гранат-эпидотовый скарн

В пределах минеральной копи встречаются амфиболовые, амфибол-хлоритовые и амфибол-пироксеновые породы, в основной массе которых находятся зерна эпидота. Амфиболы и пироксены составляют примерно 50-70 % от объема породы. Амфиболы представлены роговыми обманками и актинолит-тремолитом, пироксены – диопсид-геденбергитом. Минералы группы хлорита занимают около 20-40 %. Порядка 5-10 % приходятся на эпидот, титанит и рудные минералы. Структура пород гранобластовая с элементами лепидогранобластовой, текстура массивная с элементами пятнистой. В трещинах пород образованы скарновые минеральные ассоциации, сложенные эпидотом, хлоритом (клинохлором?), диопсидом, титанитом и гранатом.

В контактах с силикатными мраморами развиты породы, которые сложены преимущественно минералами группы эпидота (от 30 до 70 %) – в разных участках могут быть

определены как эпидозиты, амфиболиты или скарны. В меньшей степени в этих породах развиты гранаты (андрадит-гроссуляровый ряд), пироксены (диопсид-геденбергитовый ряд) и амфиболы (роговые обманки и актинолит-тремолит). Среди второстепенных и акцессорных минералов встречаются титанит и минералы группы хлоритов.

Хлоритовые породы встречаются в качестве жильных тел в силикатно-карбонатных породах и габброидах, а также слагают отдельные участки непосредственно на границе с габброидами. Породы выполнены преимущественно хлоритом (клинохлором?), в массе которого развиты редкие кристаллы клиноцоизита и везувиана. В трещинах этих пород распространены гигантские кристаллы клинохлора, везувиана, титанита, граната, перовскита и кальцита. В целом, породы этого вида могут быть определены как родингиты.

Минералогическая характеристика. Результаты исследования минералов в ППШ методом SEM-EDS приведены в таблице В.2 (Приложение В), особенности строения минералов отображены на рисунке 3.7. В скарнах гранаты представлены промежуточными разновидностями в ряду андрадит-гроссуляр, содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 в которых варьирует от 12.64 мас. % до 22.89 мас. % и от 5.77 мас. % до 13.23 мас. % соответственно. Содержание TiO_2 в гранатах достигает 0.95 мас. %, а MnO – 0.30 мас. %. Пироксены могут быть определены как диопсид, в которых в качестве элементов-примесей выступают Al_2O_3 – до 2.07 мас. %, TiO_2 – до 0.45 мас. % и MnO – до 0.22 мас. %. Кроме того, в скарнах установлены зерна титанита, в которых концентрация Al_2O_3 и FeO достигает 1.79 и 0.59 мас. % соответственно.

В амфибол-хлоритовых (родингитоподобных) породах амфиболы могут быть определены как магнезио-ферри-горнблендит, в которых концентрации Na_2O достигает 2.34 мас. %, K_2O – 0.51 мас. %, MnO – 0.25 мас. %, TiO_2 – 0.25 мас. %. Пироксены, как и в скарнах представлены диопсидом с содержанием Al_2O_3 – до 1.17 мас. %, Na_2O – до 0.48 мас. % и MnO – до 0.39 мас. %. Минералы группы эпидота в этих породах определены как эпидот, в которых в качестве элементов-примесей выступают MnO – 0.29 мас. %, TiO_2 – 0.15 мас. %. Минералы группы хлорита являются Mg-Fe-содержащими разновидностями и находятся в изоморфном ряду клинохлор-шамозит.

В пироксен-эпидотовой породе (скарне) минералы группы эпидота также, как и в амфибол-хлоритовых породах могут быть определены как эпидот. В качестве примесных компонентов в составе эпидота присутствуют MnO – порядка 0.14 мас. % и TiO_2 – 0.14 мас. %. Пироксены являются диопсидом с концентрацией Al_2O_3 и MnO – около 0.2 и 0.3 мас. % соответственно. Зерна титанита, как правило, сосредоточены в диопсиде.

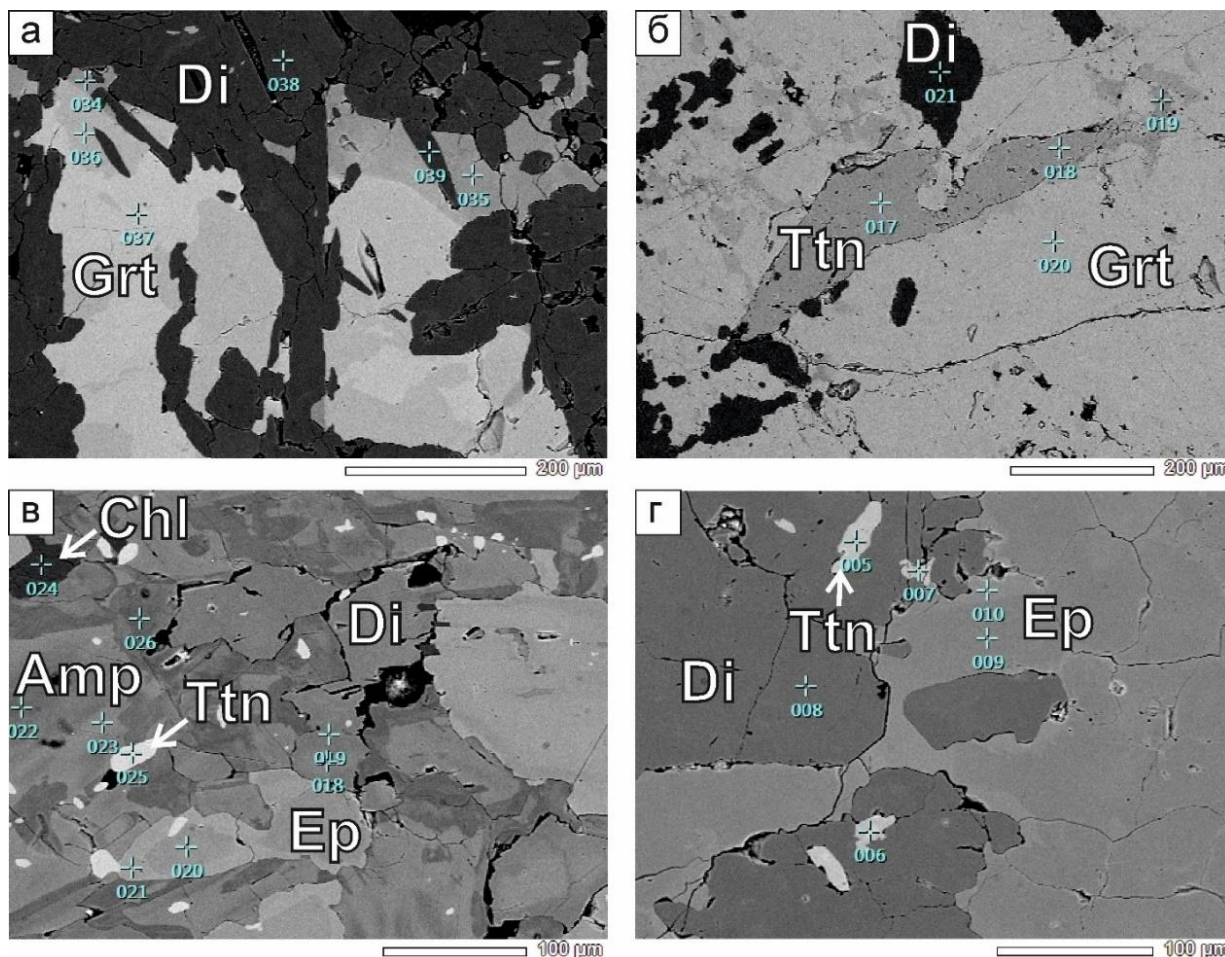


Рисунок 3.7 – BSE-фотографии ППШ пород из Николае-Максимилиановской копи: а – гранат-пироксеновый скарн (НМ-3), б – пироксен-гранатовый скарн (НМ-7), в – амфибол-хлоритовая порода с пироксеном и титанитом (НМ-9), г – пироксен-эпидотовая порода (НМ-10).

Наименование ППШ и точки анализов соответствуют данным в таблице В.2 (Приложение В)

3.2.3 Ахматовская копь

Геологическая характеристика. Ахматовская копь находится примерно в 12 км от города Златоуст по северной дороге, вблизи географической границы Европа-Азия. Копь заложена в зоне контакта габброидов кусинско-копанского комплекса с карбонатными породами саткинской свиты. В современном виде копь представлена множеством заваленных канав и траншей, с редкими обнажениями пород различного состава. В связи с этим составление детального геологического плана с выделением структурно-вещественных особенностей на сегодняшний день затруднено. Среди пород, выходящих на дневную поверхность, отчётливо выделяются породы основного состава (габброиды), зоны со скарновыми минеральными ассоциациями и, отдельно обнажающийся, массив пород силикатно-карбонатного состава (рисунок 3.8).

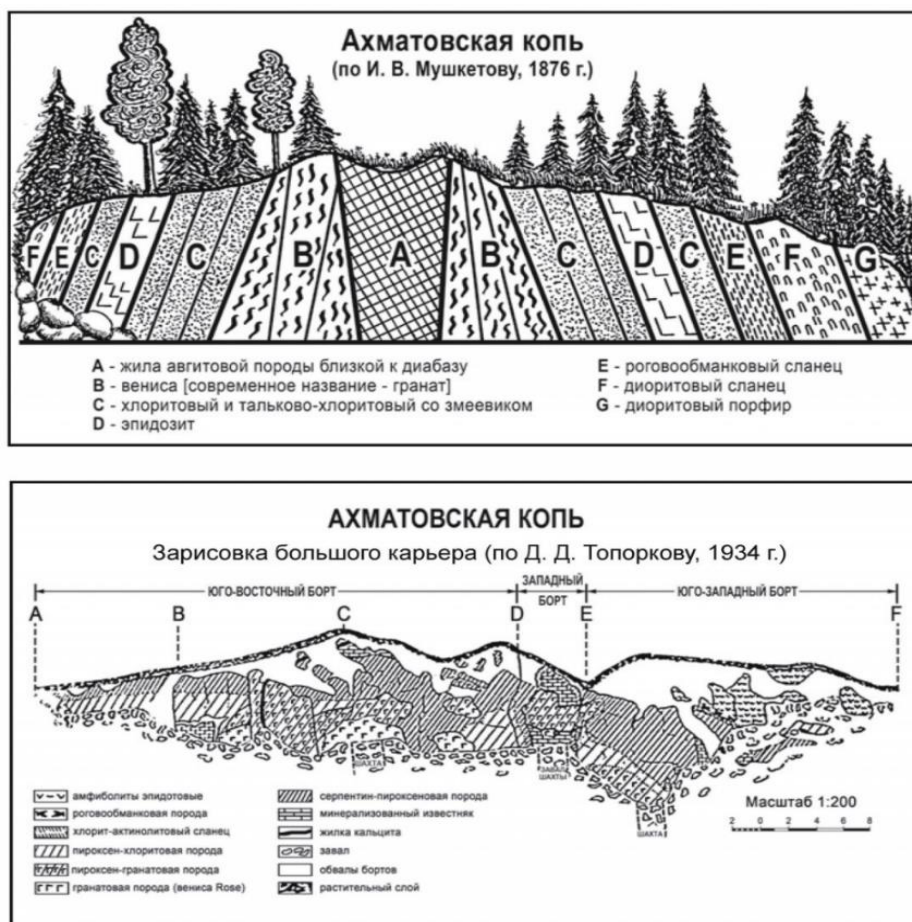


Рисунок 3.8 – Схема геологического строения Ахматовской копи по И.В. Мушкетову и зарисовка стенок ее карьера по Д.Д. Топоркову из [14]

Силикатно-карбонатные породы в зоне контакта содержат скарновые и родингитоподобные минеральные ассоциации. Однако породы этого состава ранее были диагностированы как «карбонатиты»: клиногумит-кальцитовые, магнетит-хлорит-кальцитовые, людовигит-клиногумит-доломитовые и флогопит-доломитовые [54]. Кроме того, в минеральной копи вскрыты кальцит-силикатные «жилы раздува», которые секут габброиды и силикатно-карбонатные породы. Жилы сложены преимущественно кальцитом с гранатом, пироксеном, эпидотом, везувианом, а также магнетитом, перовскитом, хлоритом и титанитом. По мощности они достигают первые десятки сантиметров.

Петрографическая характеристика. Среди пород, выходящих на дневную поверхность в Ахматовской копи, выделяются зоны со скарновыми минеральными ассоциациями (рисунок 3.9). Они развиты в эндоконтактах габброидов и представлены тремя главными минералами: пироксеном – диопсид-геденбергитом (25 %), гранатом – андрадит-гроссуляром (35 %) и хлоритом – клинохлор-шамозитом (35 %). В скарнах наблюдаются реликты плагиоклазов (андезин-лабрадора), по которым развиты гранат-пироксен-хлоритовые оторочки. Вероятно, скарны были развиты по габбро.

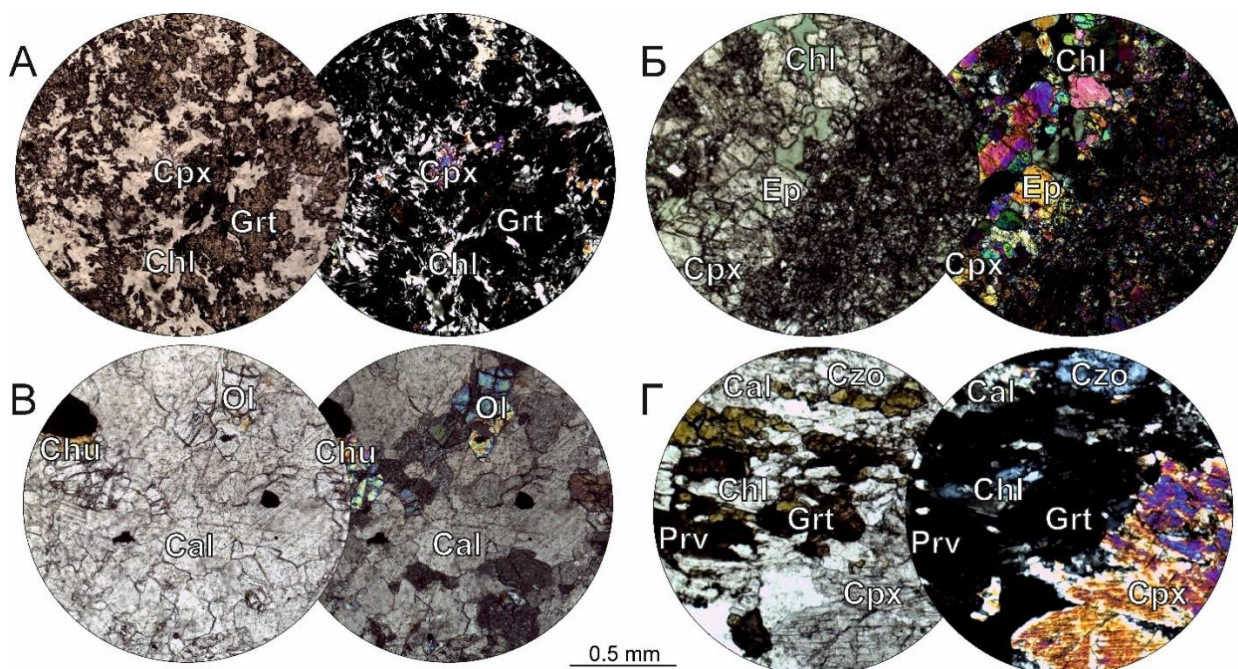


Рисунок 3.9 – Фотографии шлифов в параллельных (слева) и скрещенных (справа) николях пород из Ахматовской копи: А – хлорит-пироксен-гранатовый скарн, Б – гранат-пироксен-хлорит-эпидотовый скарн или родингит, В – оливин-клиногумитовый мрамор (силикатно-карбонатная порода), Г – перовскит-гранат-хлоритовый скарн или родингит

Массив силикатно-карбонатных пород, также выходящий на дневную поверхность, определен как силикатный мрамор. Породы сложены минералами групп карбонатов (80 %), а также оливином (10 %), гранатом (5 %) и клиногумитом (5 %). Рудная минерализация в этих породах представлена, в основном, магнетитом (до 3 %). Структура гранобластовая, текстура массивная.

Кроме того, копьё вскрыты кальцит-силикатные жилы, которые секут габброиды и скарны. Жилы сложены преимущественно кальцитом, хлоритом, эпидотом, везувианом, гранатом, пироксеном, а также магнетитом, перовскитом, и титанитом, процентное соотношение минералов в этих породах сильно варьирует. В результате петрографических исследований кальцит-силикатные жильные породы определены как родингиты.

Минералогическая характеристика. Результаты исследования минералов в ППШ методом SEM-EDS приведены в таблице В.3 (Приложение В), особенности строения минералов отображены на рисунке 3.10.

В жилах карбонаты представлены кальцитом. Гранаты по своему составу находятся в изоморфном рядуgrossуляр-андрадит и содержат в себе примеси TiO_2 – 1.15 мас. %, а MnO – 0.37 мас. %. В титаните концентрация Al_2O_3 и FeO достигает 1.6 0 и 0.48 мас. % соответственно. Минералы группы хлорита являются Mg-Fe-содержащими разновидностями и находятся в изоморфном ряду клинохлор-шамозит. Минералы группы везувиана соответствуют везувиану и

содержат в себе примеси TiO_2 – 0.64 мас. %, MnO – до 0.1 мас. %, FeO – 4.64 мас. % и MgO – 3.82 мас. %.

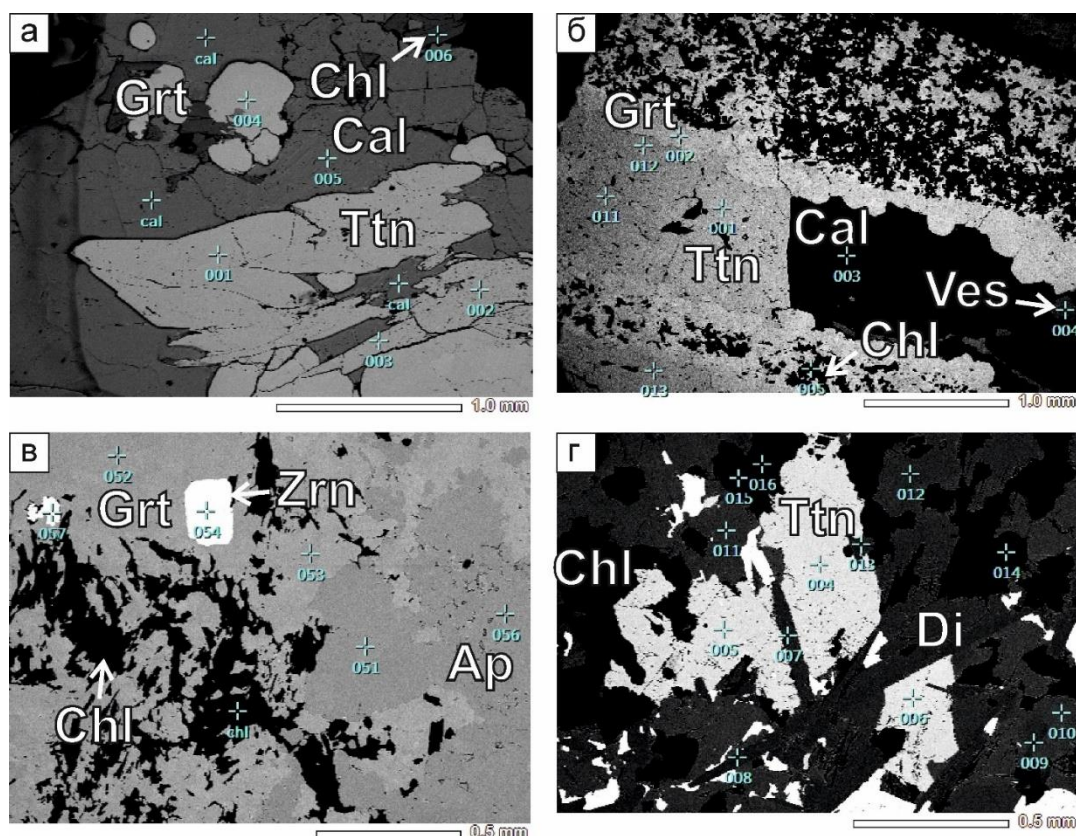


Рисунок 3.10 – BSE-фотографии ППШ пород из Ахматовской копи: а – гранат-титанит-кальцитовая жила в габбро (AXM-1), б – жила граната, титанита и везувиана в гранат-хлоритовом скарне (AXM-4), в – гранат-хлоритовый скарн (AXM-3), г – хлорит-пироксеновый скарн с титанитом (AXM-7). Наименование ППШ и точки анализов соответствуют данным в таблице В.3 (Приложение В)

В гранат-хлоритовом скарне, образованном по габброидам, состав породообразующих минералов (граната и хлорита) сопоставим с составом аналогичных минералов в ранее описанной гранат-титанит-кальцитовой жиле. Отдельного рассмотрения заслуживают, по всей видимости, реликтовые минералы габброидов – апатит и циркон. Апатит по своему составу может быть определен как F-содержащий апатит, в котором концентрация Cl – 0.31 мас. %. Циркон содержит примесь HfO_2 , достигающую 0.80 мас. %.

В хлорит-пироксеновых скарнах пироксены представлены диопсидом, концентрации TiO_2 , MnO , Al_2O_3 и FeO достигают 0.10, 0.15, 0.70 и 3.31 мас. %. Минералы группы хлорита характеризуются Mg-Fe-содержащими разновидностями, соответствующими изоморфному ряду клинохлор-шамозит. Однако стоит отметить, что в хлоритах присутствуют примеси Na_2O и TiO_2 в количестве до 0.20 мас. % каждая. Зерна титанита из этих пород в сравнение с титанитом из жил в гранат-хлоритовом скарне являются более железистыми и менее глиноземистыми – FeO и Al_2O_3 достигает 1.22 и 0.44 мас. % соответственно.

3.2.4 Перовскитовая копь

Геологическая характеристика. Перовскитовая копь расположена недалеко от пос. Медведевка, в 2 км на север по железной дороге от трассы 75К-013. Она заложена в осадочных породах саткинской свиты на площади, где габброиды кусинско-копанского комплекса не выходят на дневную поверхность. Копью вскрыты силикатно-карбонатные породы, которые представлены мраморовидными кальцитами и доломитами с магнетитом, хлоритом, клиногумитом, гранатом и перовскитом [163] – определены как силикатные мраморы. Эти породы также пересечены сильно рассланцованными кальцит-силикатными жильными телами, которые в большинстве своем сложены крупными кристаллами кальцита, хлорита (клинохлора), магнетита, перовскита и граната. При этом зальбанды этих жил характеризуются хлорит-серпентинитовыми спутанно-волоknистыми агрегатами (рисунок 3.11). Именно с жильными телами связаны различные минеральные проявления,

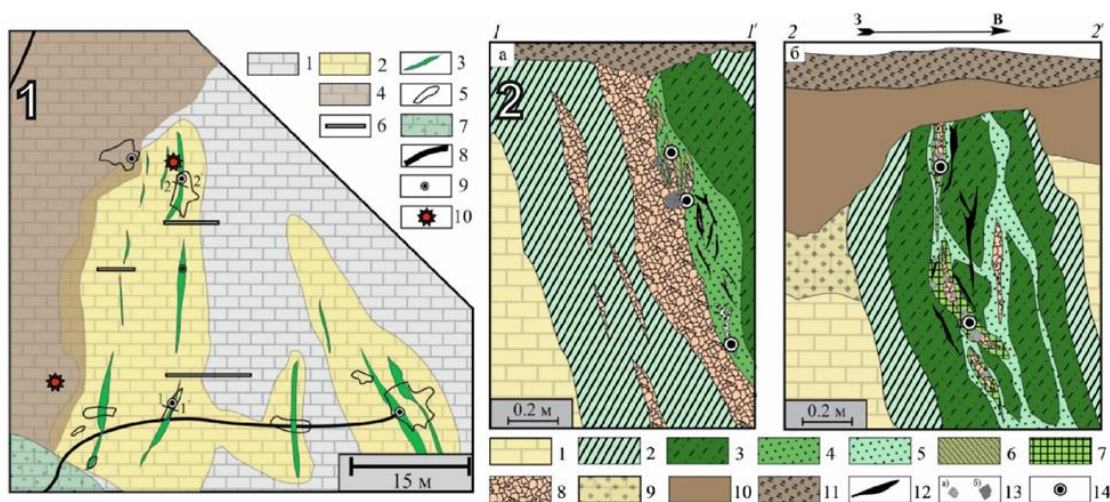


Рисунок 3.11 – Геологический план и разрезы для Перовскитовой копи [79]. Геологическая схема участка (1): 1 – мелко-среднезернистые кальцитовые породы; 2 – средне-крупнозернистые кальцитовые породы с магнетитом, хлоритом, клиногумитом и перовскитом; 3 – жилы серпентин-хлоритовые; 4 – делювиальные глины; 5 – крупные выработки; 6 – канавы; 7 – вырубка; 8 – лесные дороги; 9 – точки отбора образцов; 10 – организованные лагеря. 1–1' и 2–2' – линии разрезов. Разрезы тел с перовскитом (2): 1 – мраморовидная кальцитовая с магнетитом, хлоритом, клиногумитом и перовскитом; 2 – преимущественно серпентиновая, 3 – серпентин-хлоритовая, 4 – хлоритовая, 5 – офит-хлоритовая; 6–8 – жильные агрегаты: 6 – клинохлор-магнетитовый крупнозернистый, 7 – преимущественно хлоритовый крупнозернистый, 8 – кальцитовый крупнокристаллический; 9 – «мраморы» выветрелые; 10 – глины делювиальные; 11 – почвенный слой; 12 – магнетитовые жилы; 13 – находки крупных кристаллов перовскита и магнетита; 14 – точки отбора проб

Петрографическая характеристика. Породы, развитые в Перовскитовой минеральной копи по составу преимущественно силикатно-карбонатные (рисунок 3.12). Минеральный состав

этих пород периодически варьирует от гумит-талк-хлорит-карбонатного (5-5-10-80 %) до хлорит-карбонат-оливинового (10-30-40 %) с рудными минералами до 20 %. В целом, эти породы могут быть определены как силикатные мраморы (например, гумит-талк-хлоритовый мрамор) или кальцифилы. Структура пород гранобластовая, текстура массивная. Местами силикатные мраморы образуют карбонатно-силикатные породы везувианового или оливинового составов (до 50 %) с хлоритом (20 %), гранатом (10 %), карбонатом (10 %), клиноцоизитом (5 %) и титанитом (5 %). Породы обладают слабовыраженной слоистостью и гранобластовой структурой, местами характеризуются пятнистой текстурой. В целом, такие породы также могут быть определены как силикатные мраморы.

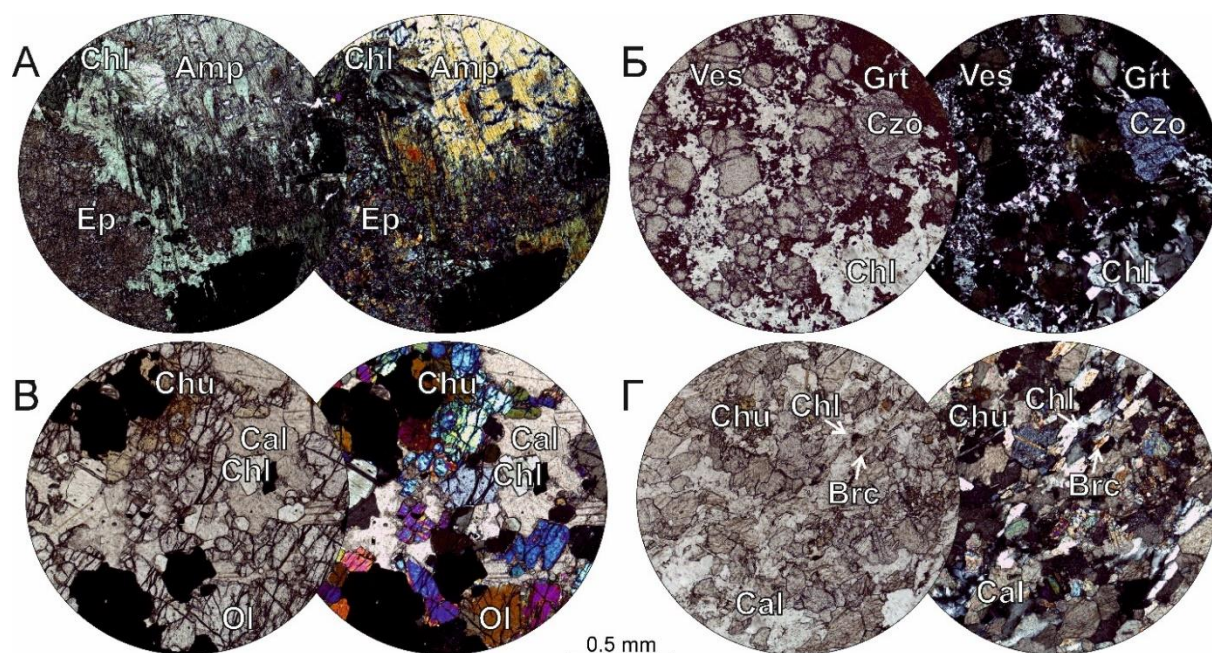


Рисунок 3.12 – Фотографии шлифов в параллельных (слева) и скрещенных (справа) николях пород из Перовскитовой копи: А – амфиболит, Б – везувиан-гранат-хлоритовый родингит, В – клиногумит-оливиновый мрамор (силикатно-карбонатная порода). Г – клиногумит-бруситовый мрамор (силикатно-карбонатная порода)

В толщах силикатных мраморов встречаются породы хлорит-амфибол-эпидотового состава, которые распространены в околожильных ареалах. В этих породах эпидот образует основную ткань изометричных зёрен, в которую погружены реликты клинопироксена с роговообманковой каймой (некоторые пироксены полностью замещены амфиболом). В этих породах распространены серии жил и состоящие преимущественно из кальцита, хлорита (клинохлора?), серпентина, граната, пироксена, эпидота, везувиана, магнетита и перовскита. По мощности они достигают первые десятки сантиметров и определены как родингитоподобные породы.

Минералогическая характеристика. Результаты исследования минералов в ППШ методом SEM-EDS приведены в таблице В.4 (Приложение В), особенности строения минералов

отображены на рисунке 3.13. Карбонаты хлорит-оливиновых мраморов, как правило, представлены кальцитом. Оливины являются форстеритом, содержания MnO, FeO и CaO в которых достигают 0.41, 2.76 и 0.21 мас. % соответственно. Минералы группы хлорита характеризуются Mg-содержащими разновидностями – вероятно, клинохлором с содержанием FeO до 2.18 мас. %. В этих породах установлены зерна перовскита с концентрацией FeO около 0.30 мас. % и магнетит с содержанием MgO порядка 1.80 мас. %.

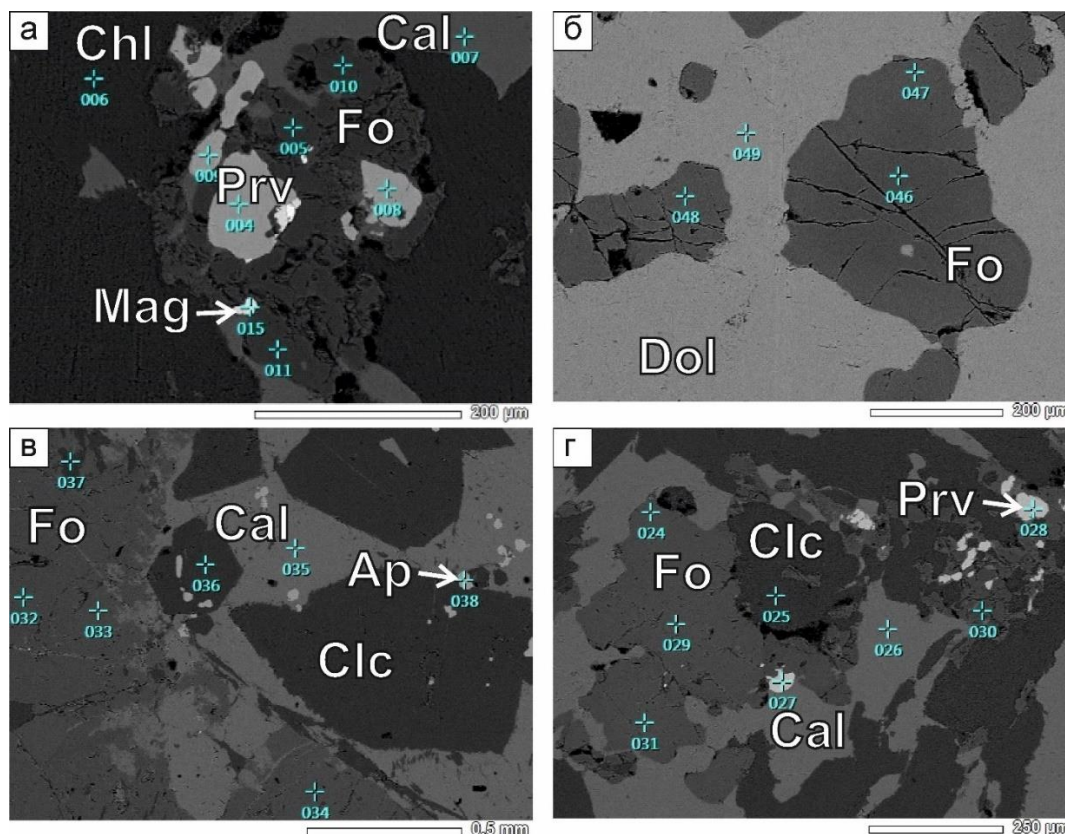


Рисунок 3.13 – BSE-фотографии ППШ силикатных мраморов (силикатно-карбонатных пород) из Перовскитовой копи: а – хлорит-оливиновый мрамор (ПРВ-1), б – хлорит-оливиновый мрамор с перовскитом (ПРВ-2), в – перовскит-оливин-хлоритовый мрамор (ПРВ-3), г – хлорит-оливиновый мрамор с перовскитом (ПРВ-4). Наименование ППШ и точки анализов соответствуют данным в таблице В.4 (Приложение В)

В силикатных мраморах, где силикаты преобладают над карбонатами, оливин, также является форстеритом, однако содержание TiO_2 в нем достигает 5.24 мас. %, при MnO и FeO – до 0.46 и 3.72 мас. %. Хлорит может быть определен как клинохлор с содержанием FeO и CaO около 3.5 и 0.15 мас. %. В этих породах установлены зерна апатита, по своему составу соответствуют F-содержащему апатиту, в котором концентрация SiO_2 – 0.30 мас. %, P_2O_5 – 45.73 мас. % и Cl – 0.41 мас. %. В перовските содержание FeO достигает 0.82 мас. %. Карбонаты, как правило, представлены кальцитом.

3.2.5 Прасковье-Евгеньевская копь

Геологическая характеристика. Прасковье-Евгеньевская копь входит в состав Медведевского рудника, который находится в 3 км от Медведевского мраморного карьера и в 5 км от пос. Медведевка. Медведевский рудник разрабатывается открытым способом, в карьере которого в западном борту обнажаются породы, вскрытые ранее Прасковье-Евгеньевской копью (рисунок 3.14).



Рисунок 3.14 – Фотография обнажения в Прасковье-Евгеньевской копи – западный борт карьера Медведевского рудника

Ранее В.С. Мясниковым [39] были охарактеризованы следующие виды горных пород, вскрытых Прасковье-Евгеньевской копью: серпентин-хлоритовая; диопсид-хлоритовая; амфибол-хлоритовая; гранат-везувиановая; плагиограниты; изменённое роговообманковое габбро; титаномagnetитовые жилы; жилы с кристаллами эпидота, сфена, граната, диопсида, хлорита (скарны); серпентиновая порода с участками реликтового известняка (силикатно-карбонатная порода); монтichelлит-гранатовая порода; офикальцит с зернами клиногумита и перовскита (силикатно-карбонатная порода); гранатовая порода с кристаллами везувиана; метаморфизованный известняк (силикатно-карбонатная порода), в котором местами видны магнетит, клиногумит, асбест, перовскит. Некоторое время назад В.А. Поповым [52] было дополнено описание карбонатных пород (силикатно-карбонатных пород): людвигит-кальцит-доломитовые, магнетит-сульфидно-кальцитовые, магнетит-хлорит-кальцитовая, серпентин-кальцитовая, кальцитовая (ярко-голубой кальцит), клиногумит-магнетит-кальцитовая, кальцит-магнетитовая диссипативная. Однако такие силикатно-карбонатные породы были определены как «карбонатиты» (например, магнетит-монтichelлит-кальцитовый карбонатит) [52].

На сегодняшний день Прасковье-Евгеньевская копь представляет собой небольшой карьер, обнажающих силикатно-карбонатные породы, залегающие в габбро. В карбонатных породах широко распространены минералы группы гумита и перовскит. В краевых частях силикатно-карбонатных пород широко развиты хлорит-везувиан-гранатовые скарны, содержащие такие минералы, как магнезит, ильменит, магнетит, титанит и др. (рисунок 3.15). Кроме того, скарновыми минеральными ассоциациями выполнены трещины в габброидах.

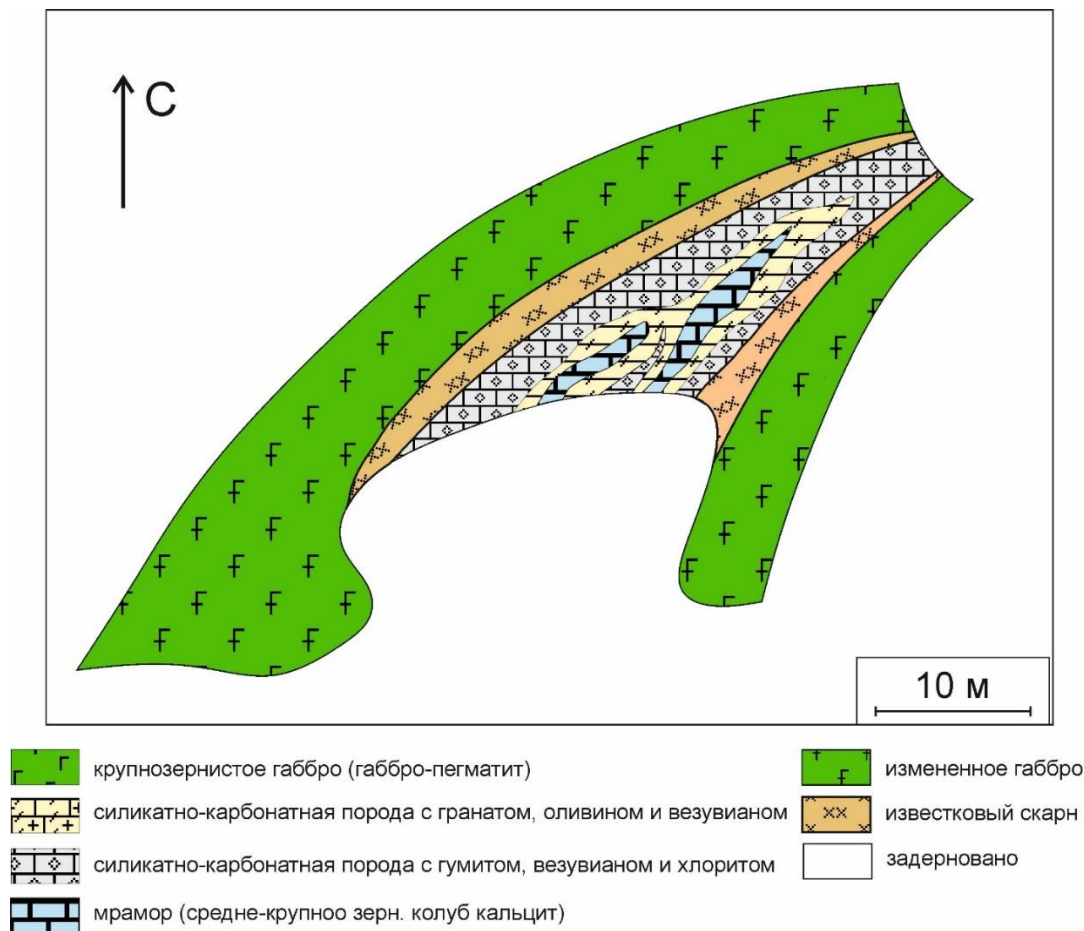


Рисунок 3.15 – Геологический план для Прасковье-Евгеньевской копи

Петрографическая характеристика. Породы, вскрытые Прасковье-Евгеньевской копью, разнообразны по своему минеральному составу (рисунок 3.16). Силикатно-карбонатные породы распространены в экзоконтакте с габброидами и в большинстве своем могут быть определены как силикатные мраморы с минералами групп гумита и хлоритов. Текстуры этих пород массивные, пятнистые и полосчатые, структура среднезернистая гранобластовая, с элементами лепидогранобластовой. На контакте с габброидами эти породы вначале переходят в хлоритовую породу с минералами группы гумита и серпентина (родингитоподобные породы). Затем последние сменяются породами хлорит-тремолитового состава с реликтовыми зёрнами клинопироксена, в которых развиты минералы групп эпидота, гумита и карбонатов. Текстура пород полосчатая, а структура крупно-мелкозернистая с элементами лепидобластовой.

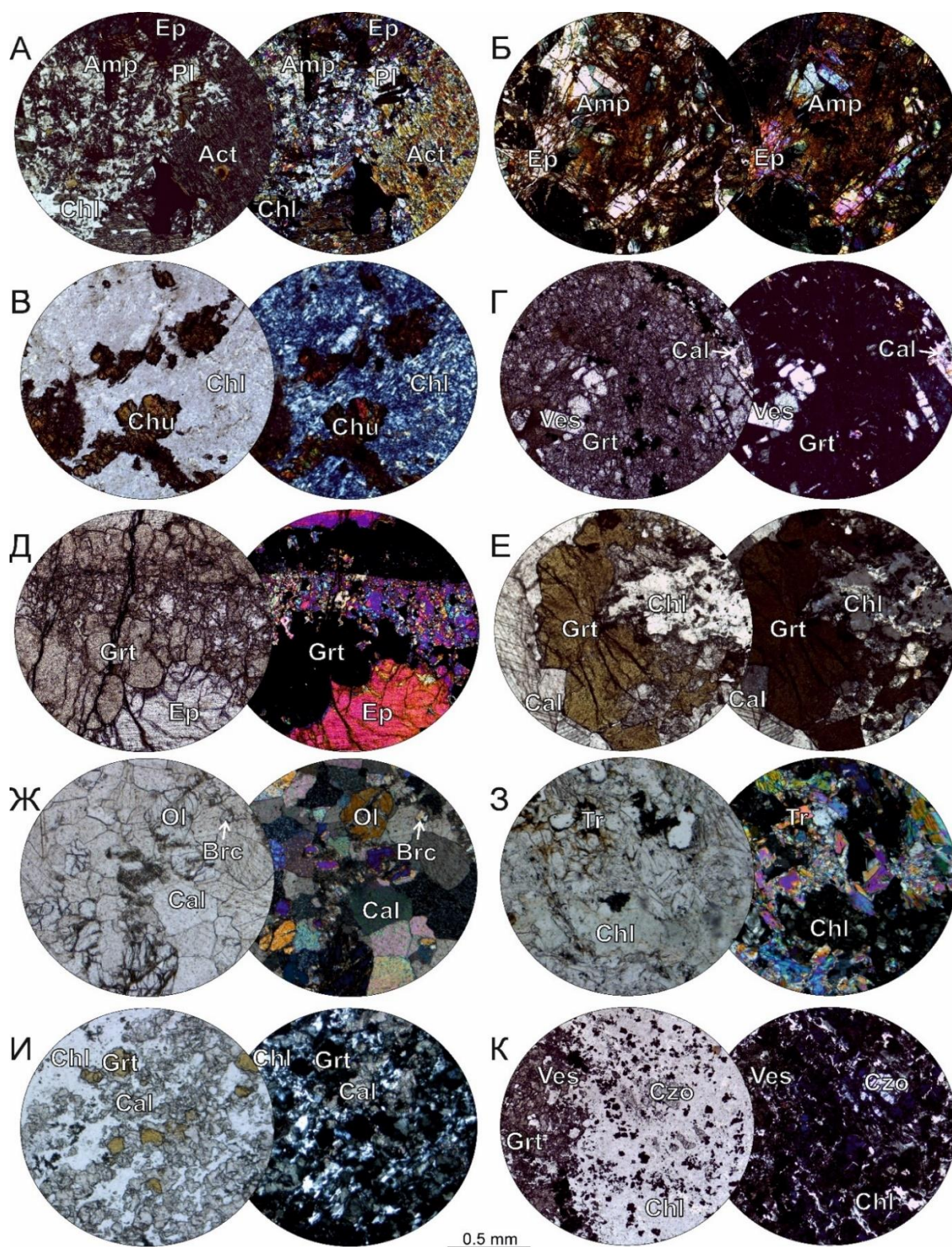


Рисунок 3.16 – Фотографии шлифов в параллельных (слева) и скрещенных (справа) николях пород из Прасковье-Евгеньевской копи: А – измененное габбро, Б – эпидот-амфиболовая порода с хлоритом, В – клиогумитсодержащий хлоритовый сланец, Г – везувиан-гранатовый скарн, Д – эпидот-гранатовый скарн, Е – хлорит-гранатсодержащий мрамор (силикатно-карбонатная порода), Ж – оливиновый мрамор (силикатно-карбонатная порода), З – тремолит-хлоритовый скарн, И – гранат-хлорит-везувиановый скарн или родингит, К – цоизит-гранат-везувиановый скарн или родингит

Контакт силикатно-карбонатных пород с габброидами представлен амфибол-хлоритовыми породами со второстепенным эпидотом. Эти породы сменяются массивными скарнами везувиан-гранатового состава (эндоконтакт), которые в свою очередь постепенно переходят в скарны гранат-эпидотового и эпидот-гранатового составов с поздними гидротермальными прожилками аналогичного состава. Процентное соотношение минералов в скарнах варьирует в зависимости от состава породы, однако на долю породообразующих минералов приходится порядка 70-80 %, второстепенных – 10-25 %, а акцессорных (в том числе и рудных минералов – не более 5 % от объема породы. Структуры пород гранобластовые, текстуры массивные с элементами пятнистых.

Скарновые минеральные ассоциации сменяются эпидот-гранат-хлоритовыми и тремолит-хлоритовыми породами, переходящими в сильноизмененное роговообманковое габбро, где фемические минералы представлены амфиболами реже пироксенами, а плагиоклаз замещен соссюритовым агрегатом. Вторичные изменения выражаются в развитии эпидота по плагиоклазу, а также в замещение фемических минералов амфиболом и хлоритом.

Кроме того, выработками вскрыты жилы карбонат-гранат-хлорит-везувианового и карбонат-хлорит-эпидот-гранатового составов, в которых максимальное содержание минералов группы карбонатов достигает 40 % относительно общего минерального состава породы. В них часто встречаются кристаллы перовскита и магнетита. Жилы секут скарны, габброиды и силикатные мраморы. По своему минеральному составу жилы отвечают скарнам и родингитоподобным породам.

Минералогическая характеристика. Результаты исследования минералов в ППШ методом SEM-EDS приведены в таблице В.5 (Приложение В), особенности строения минералов отображены на рисунке 3.17. В силикатных мраморах карбонаты, как правило, представлены доломитом, в меньшей степени кальцитом. В этих породах установлены как брусит, хлорит, клиногумит, людвигит и Mg-содержащий магнетит. Брусит содержит в своем составе примесь Cr_2O_3 – 0.82 мас. %. Минералы группы хлорита являются Mg-содержащими разновидностями и могут быть определены как клинохлор с концентрацией Fe_2O_3 – 2.60 мас. %. Клиногумит в своем составе содержит примеси TiO_2 – 0.40 мас. %, Fe_2O_3 – 0.63 мас. %, Al_2O_3 – 0.14 мас. % и F – 1.94 мас. %. Количественно оценить состав людвигита затруднительно по причине содержания в нем бора, который не определяется методом SEM-EDS, однако содержание Fe_2O_3 и MgO в нем соответствует 46.65 и 33.12 мас. %. Магнетит характеризуется Mg-содержащей разновидностью, концентрация MgO достигает 7.54 мас. %. Кроме того, содержание Cr_2O_3 , MnO и V_2O_5 в магнетите достигает 5.48, 1.07 и 0.46 мас. % соответственно.

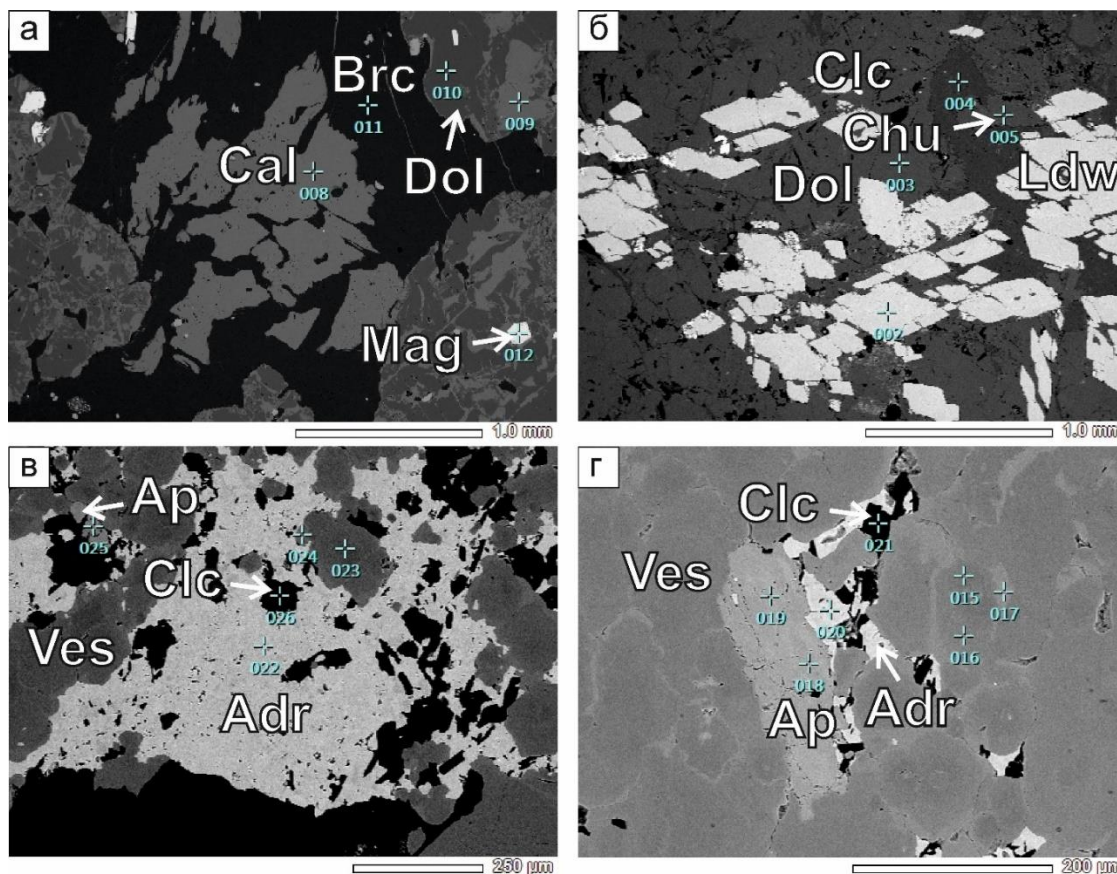


Рисунок 3.17 – BSE-фотографии ПППШ пород из Прасковье-Евгеньевской копи: а–б – силикатные мраморы или кальцифиры (силикатно-карбонатные породы): а – бруситовый мрамор (ПЕ-3), б – людвигитсодержащий хлорит-клиногумитовый мрамор (ПЕ-5); в–г – скарны: в – везувиан-гранатовый (ПЕ-2), г – везувиановый (ПЕ-7). Наименование ПППШ и точки анализов соответствуют данным в таблице В.5 (Приложение В)

В скарнах гранаты по своему составу могут быть определены как андрадиты, в которых содержание Al_2O_3 достигает 2.37 мас. %, TiO_2 – 1.77 мас. %, MnO – 0.18 мас. % и MgO – 0.37 мас. %. Минералы группы везувиана в этих породах соответствуют везувиану. Стоит отметить, что концентрация Fe_2O_3 и MgO в везувиане варьирует от 2.17 до 9.03 мас. % и от 3.35 до 34.15 мас. % соответственно. Кроме того, в составе везувианов установлены примеси TiO_2 , MnO и Cl , которые, соответственно, достигают 2.27, 0.25 и 0.84 мас. %. Хлориты представлены клинохлором с концентрацией Fe_2O_3 1.61 мас. % и примесями TiO_2 и CaO – до 0.16 и 0.23 мас. %. Минералы группы апатита по своему составу соответствуют апатиту, при этом они содержат примеси SiO_2 – 0.84 мас. % и Fe_2O_3 – 0.28 мас. %.

3.2.6 Шишимская копь

Геологическая характеристика. Шишимская копь на Южном Урале расположена в 5 км на северо-восток от пос. Куваши и в 2 км на юго-запад от Прасковье-Евгеньевской копи. Упрощенное геологическое строение этой минеральной копи было выполнено И.В. Мушкетовым (рисунок 3.18). При этом наиболее детально описал геологическое строение Шишимской копи

В.С. Мясников [39], которым было выделено порядка 15 разновидностей горных пород (с востока на запад): кварцевая жила в хлоритовой мелкозернистой породе; крупнозернистое габбро; эпидотизированное габбро с участками амфиболовой; пласт плотной магнетит-хлоритовой породы (дайка?); зеленый хлоритовый сланец; выветрелая хлорит-диопсидовая порода с клиногумитом; лейхтенбергитовый сланец с разнообразными минералами (лейхтенбергитом, хлорошпинелью, гематитом, магнетитом, магнезиоферритом, андрадитом, перовскитом, ксантофиллитом и др.); гранат-везувиановые породы (скарны); амфиболит с дайкой мелкозернистого габбро; гранатизированное микрогаббро; амфибол-хлоритовая порода; серпентин-хлоритовая сильно выветрелая порода с миаролами граната, перовскита и кальцита; хлорит-гранат-диопсидовая порода; хлоритовый сланец; габбро. Кроме того, в северной части шишимской копи также были описаны тела силикатно-карбонатных пород. В настоящее время последние диагностируются как «кальцитовые карбонатиты» и «карбонатит-пегматиты» [22, 50, 56].

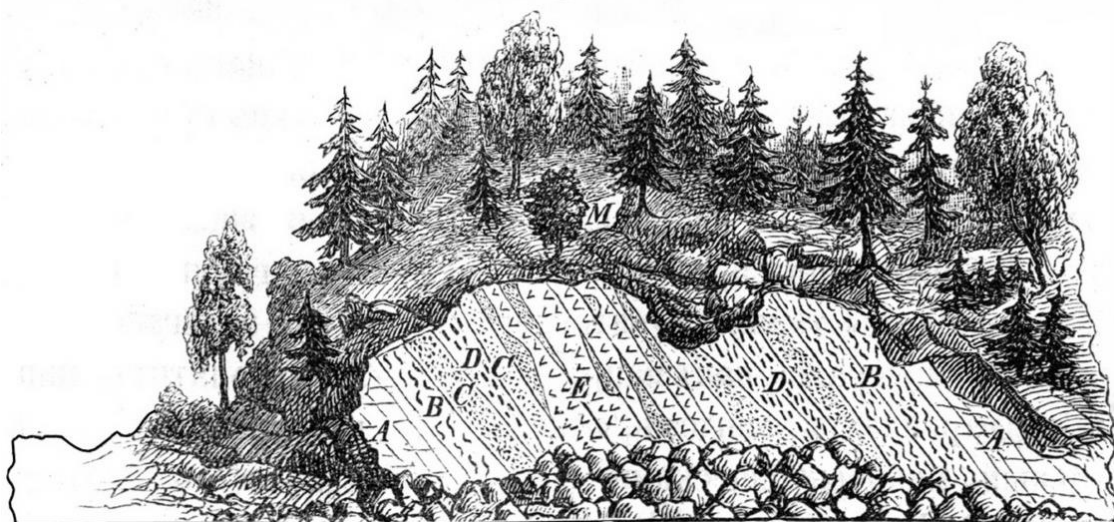


Рисунок 3.18 – Схематическая зарисовка обнажения Шишимской копи по И.В. Мушкетову из [50]: А – габбро, В – роговообманковая порода, С – эпидотитовая порода, D – хлоритовый сланец, Е – талек-хлоритовый сланец, М – Барботовская яма

В общем виде копь заложена в средне-крупнозернистых габброидах, в которых развиты интенсивно амфиболитизированные и эпидотизированные участки. В северной части копи отмечаются силикатно-карбонатные породы (Барботовская яма), образующие крупный ксенолит в габбро (рисунок 3.19). Южнее карбонатные породы сменяются различными контактовыми (метасоматическими) образованиями – пироксен-хлоритовыми, хлорит-серпентиновыми, хлоритовыми, амфибол-хлоритовыми, амфиболовыми, гранат-хлоритовыми, гранат-везувиановыми и гранатовыми породами (рисунок 3.20).



Рисунок 3.19 – Фотография силикатно-карбонатных пород в Шишимской копи – обнажение «Барботовская яма»

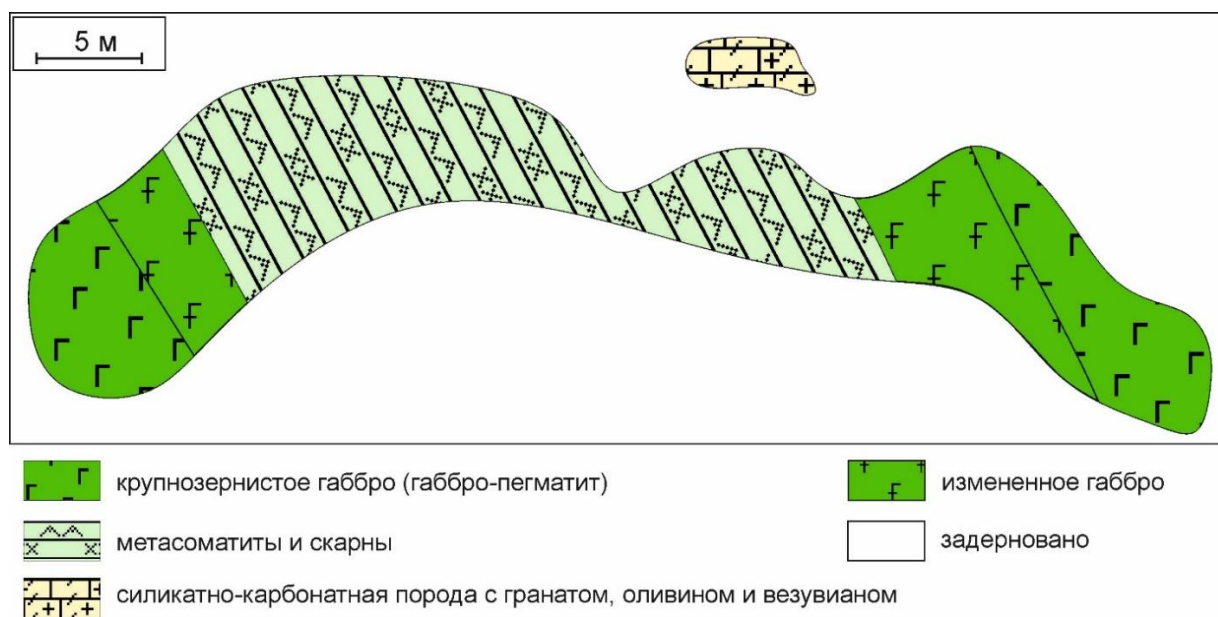


Рисунок 3.20 – Схематическая зарисовка современного состояния обнажения Шишимской копи

Петрографическая характеристика. Породы, вскрытые Шишимской копью, разнообразны по своему минеральному составу (рисунок 3.21). Силикатно-карбонатные породы Шишимской копи состоят преимущественно из карбонатов (до 50 %), оливина (до 30 %), хлорита (до 30 %), везувиана (до 30 %) и граната (до 20 %). В массиве пород процентное соотношение силикатов может варьировать между собой. Акцессорные минералы представлены клиногумитом. По своему составу такие породы могут быть определены как кальцифиры или силикатные мраморы. Структура силикатно-карбонатных пород гранобластовая, текстура массивная с элементами пятнистой.

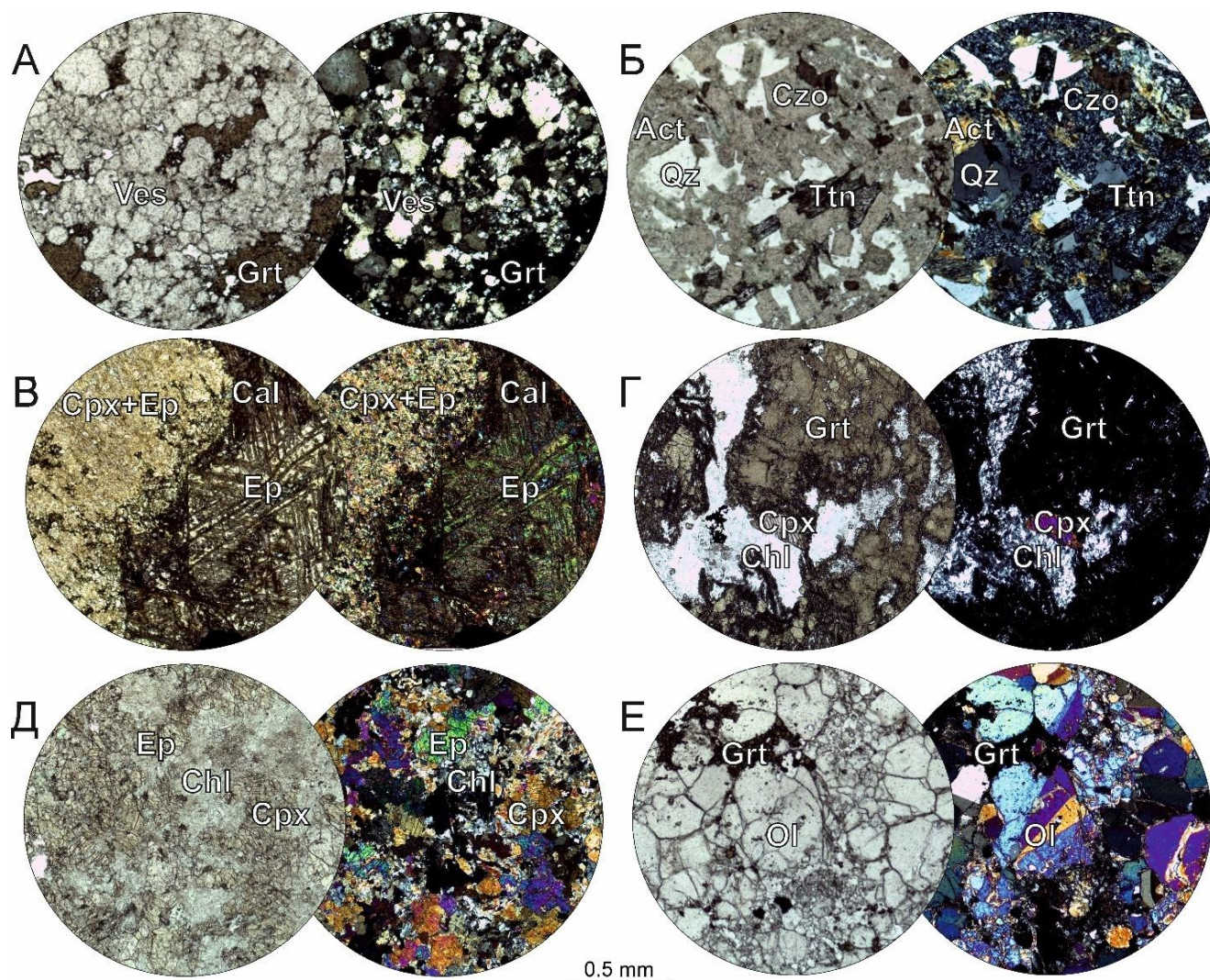


Рисунок 3.21 – Фотографии шлифов в параллельных (слева) и скрещенных (справа) николях пород из Шишимской копи: А – гранат-везувиановый скарн, Б – кварц-актинолит-эпидотовая порода, В – карбонат-пироксен-эпидотовая порода, Г – гранат-хлоритовый родингит, Д – эпидозит, Е – гранат-оливиновый мрамор (силикатно-карбонатная порода)

Близкие по составу к силикатно-карбонатным породам образования встречаются в виде жильных тел. Они обладают кальцит-силикатным составом и помимо кальцита сложены преимущественно минералами группы хлорита и везувиана. В качестве второстепенных и акцессорных минералов в этих породах выступают клинопироксен, эпидот, гранат и титанит, апатит.

Более широкое распространение имеют различные контактовые метасоматиты (скарны или родингитоподобные породы): пироксен-хлоритовые, эпидот-пироксеновые, хлорит-серпентиновые, хлоритовые, амфибол-хлоритовые, амфиболовые, гранат-хлоритовые, гранат-везувиановые. Они состоят, помимо кальцита, преимущественно из минералов группы хлорита или эпидота (более 50 %) с клинопироксеном, тремолит-актинолитом, кварцем, оливином, гранатом и везувианом.

На контактах с габброидами контактовые метасоматиты сменяются породами, состоящими преимущественно из минералов группы эпидота или эпидота и кварца. Эти породы могут быть определены как эпидозиты. Акцессорные минералы в большинстве своем представлены титанитом, реже цирконом и апатитом.

Минералогическая характеристика. Результаты исследования минералов в ПППШ методом SEM-EDS приведены в таблице В.6 (Приложение В), особенности строения минералов отображены на рисунке 3.22.

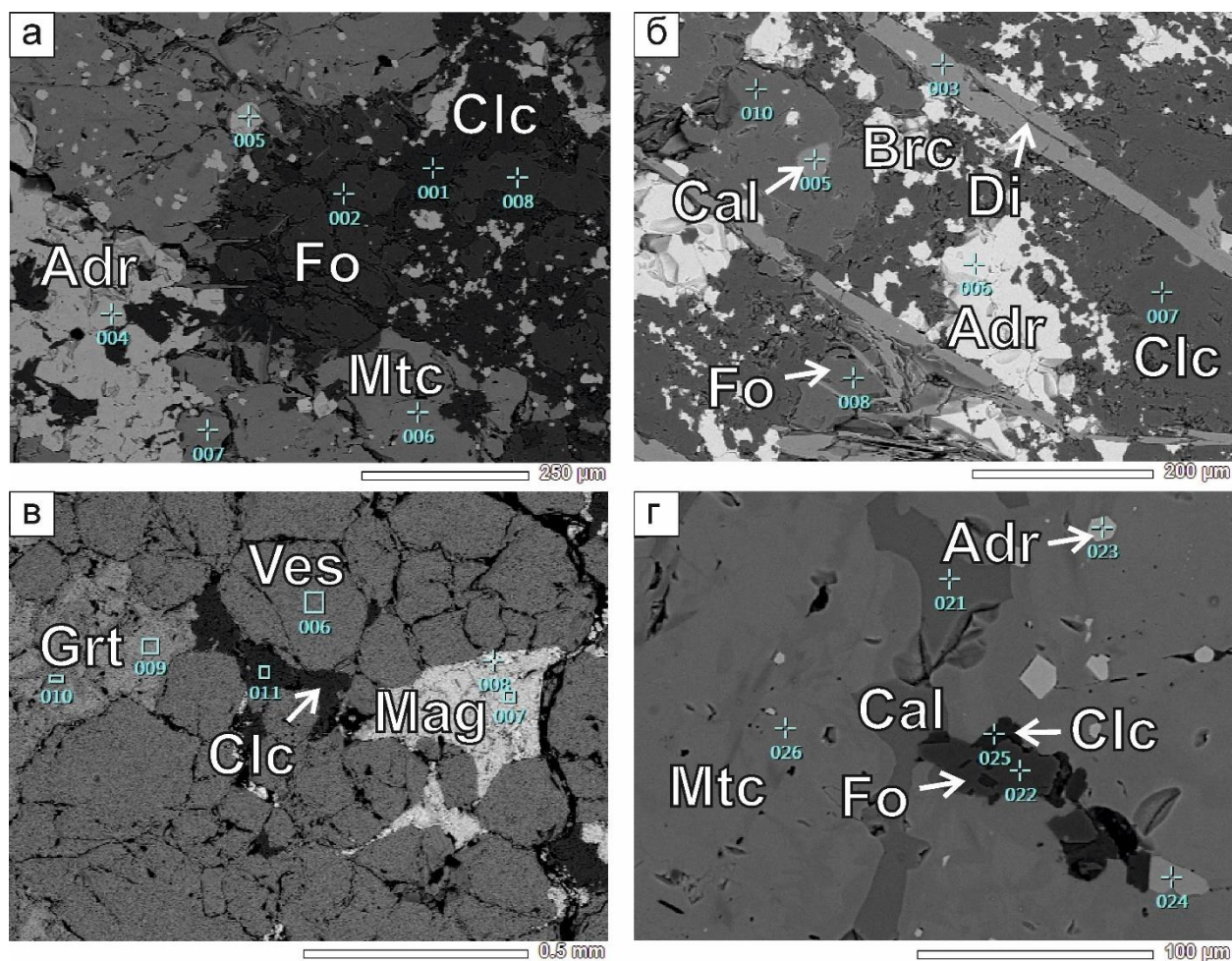


Рисунок 3.22 – BSE-фотографии ПППШ пород из Шишимской копи: а – гранат-оливиновый мрамор (ШК-6), б – оливин-гранатовый скарн с пироксеном (ШК-13), в – гранат-везувиановый скарн (ШК-9), г – оливиновый мрамор с гранатом (ШК-10)

Породы в Шишимской копи достаточно разнообразны в своем минеральном составе. Минералы группы оливина представлены форстеритом, который содержит в себе примеси TiO_2 , FeO , MnO и CaO , соответственно до 1.80, 0.82, 0.89 и 0.21 мас. %. В монтichelлите концентрации FeO и MnO достигают 3.50 и 0.28 мас. %. Гранаты в большинстве своем представлены Ti -содержащими андрадитами, в меньшей степени гранатамиgrossуляр-андрадитового ряда. В андрадитах содержание FeO , TiO_2 и Al_2O_3 достигает 25.39, 3.56 и 1.37 мас. % соответственно, при концентрации MnO и MgO – до 0.18 и до 0.76 мас. %. В гранатахgrossуляр-андрадитового ряда

содержание FeO, TiO₂, Al₂O₃ и MnO достигает 20.56, 0.37, 14.27 и 1.02 мас. %. Минералы группы хлорита являются клинохлором с концентрацией FeO, MnO и CaO до 2.45, 0.54 и 0.22 мас. %. Везувиан содержит в себе примесь Na₂O – 0.20 мас. % и Cl – 0.34 мас. %. Пироксены представлены диопсидом с концентрацией FeO – 0.15 мас. %. Минералы группы апатита содержат в себе SiO₂ – 5.89 мас. %, P₂O₅ – 28.80 мас. %, Cl – 0.64 мас. %, SO₃ – 7.49 мас. % и V₂O₅ – 0.45 мас. % и могут быть определены как элестадит. Карбонаты определены как кальцит. Кроме того, в скарнах установлены зерна магнетита с содержанием SiO₂, Al₂O₃, MgO и CaO – до 5.31, 0.74, 0.95 и 1.11 мас. %.

3.2.7 Общие закономерности

Известными южно-уральскими минеральными копиями (Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской, Перовскитовой, Прасковье-Евгеньевской и Шишимской) вскрыты силикатно-карбонатные породы, которые распространены в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и карбонатных толщах саткинской свиты. В результате петрографических исследований силикатно-карбонатные породы возможно определить как силикатные мраморы, скарны, родингитоподобные породы и кальцит-силикатные жилы.

Наиболее полные геологические разрезы представлены в Зеленцовской и Прасковье-Евгеньевской минеральных копиях, в остальных изучаемых объектах обнаженность пород фрагментарная. В пределах минеральных копий возможно выделить следующие наиболее распространенные разновидности пород (рисунок 3.23): измененные габброиды (амфиболизированные и эпидотизированные), скарны, кварц-карбонат-хлорит-серпентиновые сланцы, родингитоподобные породы, силикатные мраморы, а также кальцит-силикатные жилы, секущие все вышеперечисленные типы пород.

Габброиды сильно изменены – как правило, по ним развиты вторичные минералы группы хлорита, граната, роговой обманки, эпидота и др. Новообразованные минералы формируют амфиболиты, эпидозиты, родингитоподобные породы и скарны. Размеры этих пород широко варьируют и могут колебаться от 0.1 до 5 мм. В качестве «новообразованных» минералов выступают: эпидот, диопсид, геденбергит, гранатgrossуляр-андрадитового ряда, клинохлор, апатит, титанит и кальцит.

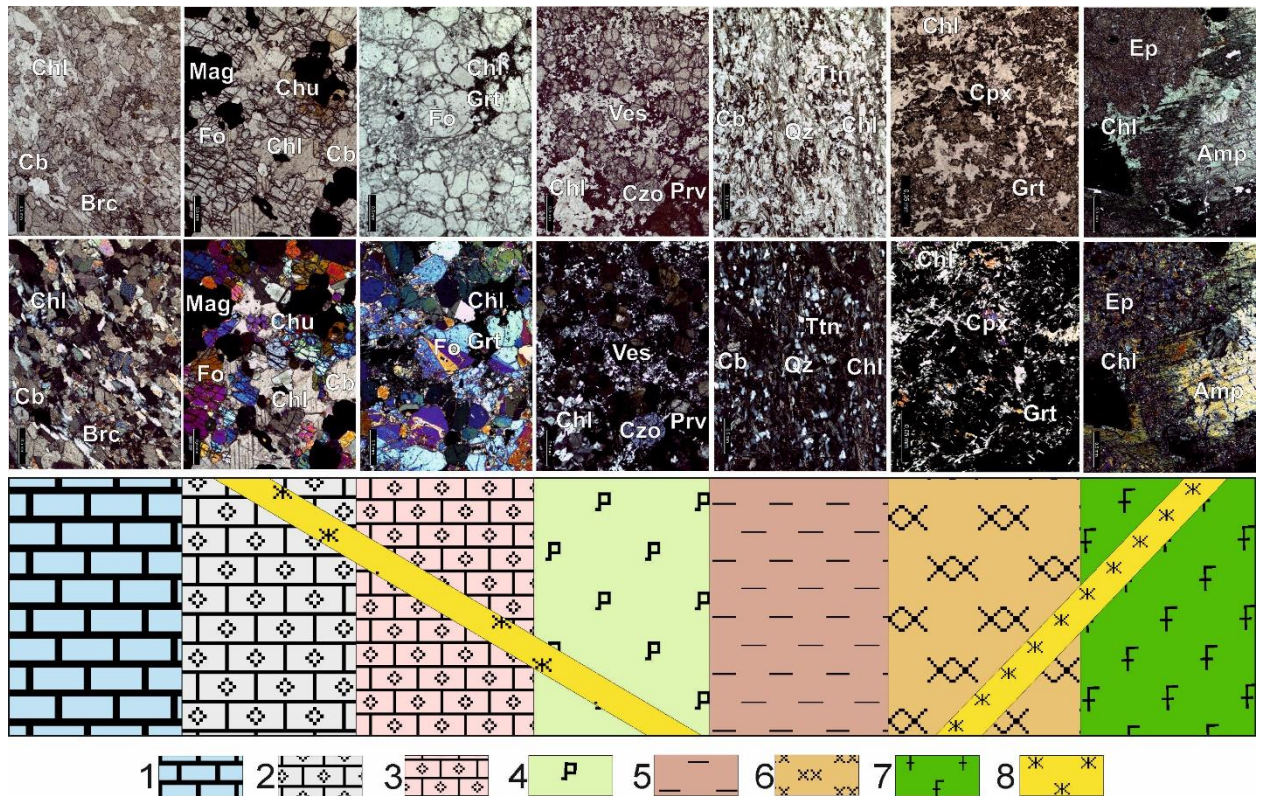


Рисунок 3.23 – Разновидности пород в шлифах при параллельных (сверху) и скрещенных (снизу) николях, проявленные в рассмотренных минеральных копиях и пространственно-временная схема к ним: 1 – бруситовый мрамор, 2 – везувиан-клиногумит-форстеритовый мрамор, 3 – гранат-форстеритовый мрамор, 4 – родингитоподобные породы, 5 – кварц-карбонат-хлорит-серпентиновые сланцы, 6 – пироксен-гранатовые скарны (эндоскарн), 7 – измененное (амфиболизированное) габбро, 8 – кальцит-силикатные жилы.

Переходная зона между силикатно-карбонатными породами и измененными габброидами представлена преимущественно кварц-хлорит-карбонатными и хлорит-эпидот-карбонатными сланцами – рассланцованными роговиками (?). В качестве второстепенных минералов в этих породах встречаются эпидот или актинолит-тремолит. Роговики, как правило, равномернозернистые (в среднем размеры зерен составляют 0.25 мм). Зачастую по роговикам развиты серпентин-хлоритовые оторочки и прожилки или хлорит-эпидотовые породы, которые могут быть определены как родингитоподобные породы.

Силикатные мраморы или кальцифиры состоят из карбонатов ряда доломит-кальцит, в основной массе которых могут быть распространены такие минералы, как форстерит, монтichelлит, клиногумит, везувиан, гранат (гроссуляр-андрадитовый ряд), клинохлор, брусит, шпинель, магнезиоферрит, магнетит, элестадит, перовскит, людвигит и др. Размеры зерен минералов, слагающих эти породы, варьируют от 0.1 мм до 5 мм. Структура пород гранобластовая, текстура массивная, пятнистая или полосчатая. В зонах контакта с габброидами распространены породы, которые состоят преимущественно из силикатов (андрадита,

форстерита, монтichelлита и везувиана) и также являются силикатными мраморами. На удаление от контакта с габброидами развиты кристаллические мраморы, состоящие из карбонатов (кальцита или доломита) с незначительными примесями брусита, талька или хлорита.

Кроме того, силикатно-карбонатные породы (силикатные мраморы, скарны и родингитоподобные породы) секутся кальцит-силикатными жилами. Минеральный состав в жилах варьирует, однако он напрямую зависит от состава вмещающих их пород. Так, жилы в скарнах выполнены минеральными ассоциациями скарнов: гранатgrossуляр-андрадитового ряда, эпидот, диопсид, титанит; в жилах родингитоподобных пород: везувиан, клинохлор, титанит, перовскит и эпидот. В жилах, образованных в силикатных мраморах встречаются клинохлор, Ti-содержащий андрадит, везувиан, клинохлор, перовскит и магнетит. Мощность жил варьирует от первых до десятков сантиметров.

Стоит отметить, что «сквозными» минералами, развитыми в рассматриваемых силикатно-карбонатных породах (силикатных мраморах, скарнах, родингитоподобных породах и кальцит-силикатных жил), особенности состава которых несут информацию об условиях их образования, являются гранат, титанит и везувиан. Поэтому далее будут подробно рассмотрены особенности химического состава этих минералов.

3.3 Выводы по главе 3

Приведена обзорная информация по геологическому строению объектов исследования. Минеральными копиями, расположенными на Южном Урале в зоне контакта среднерифейского кусинско-копанского клинопироксенит-габбро-гранитового интрузивного комплекса и раннерифейских осадочных карбонатных пород саткинской свиты, вскрыты силикатно-карбонатные породы. В большинстве своем породы силикатно-карбонатного состава обладают округлой формы и расположены в осадочных толщах саткинской свиты и габброидах кусинско-копанского интрузивного комплекса. Мощность этих пород варьирует от первых до пятнадцати метров. Силикатно-карбонатные породы определены как силикатные мраморы, скарны, родингитоподобные породы и кальцит-силикатные жилы.

В целом, минеральными копиями вскрыты следующие разновидности горных пород: измененные габброиды (амфиболизированные и эпидотизированные), известковые скарны, кварц-карбонат-хлорит-серпентиновые сланцы, родингитоподобные породы, силикатные мраморы, а также кальцит-силикатные жилы, секущие все вышеперечисленные типы пород.

Рассмотрены особенности химического состава минералов, составляющих силикатно-карбонатные породы. Определены «сквозные» минералы, развитые во всех типах силикатно-карбонатных пород, особенности состава которых несут информацию об условиях их образования, – гранат, титанит и везувиан.

ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ПОРОД И СКВОЗНЫХ МИНЕРАЛОВ

4.1 Химический состав силикатно-карбонатных пород

Характеристика образцов. Для анализа состава силикатно-карбонатных пород, вскрытых, Зеленцовской копи было выбрано два, отличающиеся между собой, образца. Первый образец (ЗК1) породы силикатно-карбонатного состава состоит, примерно, на 50 % из карбонатов, в массе которых развиты брусит, хлорит и гидроксилклиногумит. Второй образец (ЗК2) породы силикатно-карбонатного состава состоит примерно на 30 % из карбонатов, в объеме которых находятся гранат, везувиан, форстерит и хлорит. Выбранные образцы являются бруситовым (ЗК1) и везувиан-форстеритовым (Зк2) мраморами.

Образец породы силикатно-карбонатного состава, выбранный для анализа химического состава из коллекции, собранной в Ахматовской копи, сложен преимущественно карбонатами (около 80 %), а также форстеритом, клиногумитом и хлоритом – клиногумит-форстеритовый мрамор. Образец силикатно-карбонатной породы из коллекции по Перовскитовой копи, состоит из карбонатов (около 60 %), брусита (10 %), форстерита (10 %), клиногумита (5 %), везувиана (5 %), цоизита (5 %) и граната (5 %) – брусит-форстеритовый мрамор. Образец из коллекции по Прасковье-Евгеньевской копи представлен карбонатами (40 %), форстеритом (20 %) хлоритом (10 %), гранатом (10 %), везувианом (10 %) и клиноцоизитом (5 %) – форстеритовый мрамор. Образец из Шишимской копи состоит из карбонатов (30 %), граната (20 %) везувиана (20 %), форстерита (20 %) и хлорита (10 %) – гранат-форстеритовый мрамор. Кроме того, во всех вышеописанных образцах встречается рудная минерализация, которая представлена, как правило, магнетитом.

Характеристика состава силикатно-карбонатных пород по главным элементам. Результаты химического состава по главным элементам образцов силикатно-карбонатных пород из различных минеральных выработок отображены в таблице 4.1. Стоит отметить, что рассматриваемые породы обогащены такими петрогенными элементами, как Si, Ca, Mg, Fe и Al. Содержание Ti, Mn и P в этих породах минимально. При этом, количество Na и K близко к нулю. На рисунке 4.1 отображены результаты анализа химического состава рассматриваемых силикатно-карбонатных пород в сравнении с известными широкоизученными карбонатитовыми комплексами Урала (ильмено-вишневогорский и булдымский) и Тимана (четласский) [43]. Отметим, что содержание кремнезема, глинозема и титана в силикатно-карбонатных породах в 3 раза выше, чем в сопоставляемых с ними карбонатитах, что может быть обусловлено высокой долей силикатов. Содержание Fe_2O_3 , MgO и CaO варьирует, поэтому эти компоненты малоинформативные. При этом содержания MnO, Na_2O , K_2O и P_2O_5 в изучаемых силикатно-карбонатных породах близко к нулю, тогда как в карбонатитах содержание этих элементов значительно выше, – данный аналитический факт позволяет сделать вывод, что образование этих силикатно-карбонатных пород в ходе щелочного магматизма маловероятно.

Таблица 4.1 – Химический состав (мас. %) силикатно-карбонатных пород по главным элементам

Элемент	ЗК-1	ЗК-2	АХМ	ПРВ	ПЕ	ШК
SiO₂	36.90	36.30	38.20	41.90	41.90	36.20
TiO₂	0.90	1.42	1.69	0.12	1.64	1.79
Al₂O₃	4.91	9.83	12.30	12.70	12.20	11.40
Fe₂O₃	9.38	12.10	13.30	4.00	14.10	9.36
MnO	0.12	0.04	0.19	0.08	0.25	0.04
MgO	30.10	12.70	12.60	27.70	3.60	6.80
CaO	13.50	21.80	16.80	8.22	25.90	27.40
Na₂O	Н.п.о.	Н.п.о.	0.01	Н.п.о.	0.01	Н.п.о.
K₂O	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.03	Н.п.о.	Н.п.о.
P₂O₅	0.05	0.06	0.14	0.07	0.08	0.02
Сумма	95.86	94.25	95.23	94.82	99.68	93.01

Примечание к таблице: здесь и далее Н.п.о – ниже порога обнаружения.

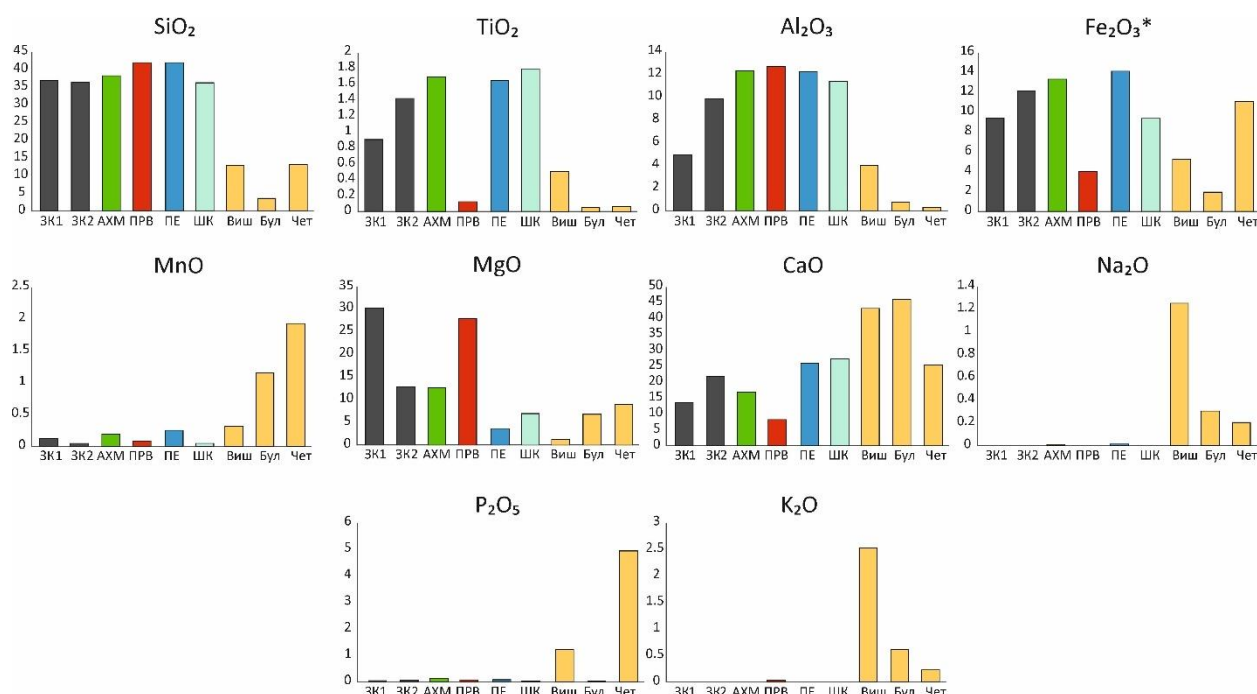


Рисунок 4.1 – Содержание петрогенных элементов (масс. %) в силикатно-карбонатных породах из различных минеральных копей и карбонатитов (медианные значения) из различных массивов [43]. Условные обозначения: Fe₂O₃* – общее содержание FeO и Fe₂O₃; минеральные копи: ЗК1 и ЗК2 – Зеленцовская, АХМ – Ахматовская, ПРВ – Перовскитовая, ПЕ – Прасковье-Евгеньевская, ШК – Шишимская; массивы: Виш – ильмено-вишневогорский, Бул – булдымский, Чет – четлаский

Характеристика состава силикатно-карбонатных пород по редким и редкоземельным элементам. Результаты химического состава по редким и редкоземельным элементам образцов силикатно-карбонатных пород из различных минеральных выработок отображены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Химический состав (ppm) силикатно-карбонатных пород по редким и редкоземельным элементам

Элемент	ЗК-1	ЗК-2	АХМ	ПРВ	ПЕ	ШК
Sc	33.0	10.7	33.8	5.58	9.76	13.8
Sr	6.47	15.0	15.3	3.93	440	13.6
Ba	Н.п.о.	Н.п.о.	191	18.7	5.52	35.5
V	124	265	341	71.1	845	172
Cr	3.64	1.52	1040	108	465	18.9
Nb	0.79	2.41	6.40	3.13	2.36	5.76
Y	24.7	22.8	19.7	9.71	7.62	37.2
Zr	47.3	59.1	92.2	9.45	29.5	134
Hf	1.37	1.60	2.50	0.22	0.87	3.17
Ta	Н.п.о.	0.21	0.47	0.20	0.20	0.54
Th	0.81	1.61	1.55	1.03	0.39	5.68
U	0.27	1.27	0.36	1.66	0.14	5.01
La	5.66	18.7	16.1	11.6	6.11	39.7
Ce	12.6	43.5	32.4	14.7	11.0	82.0
Pr	1.85	5.65	4.19	2.65	1.42	10.7
Nd	9.36	25.5	18.6	11.3	5.72	44.3
Sm	2.73	5.80	4.30	1.92	1.05	8.57
Eu	0.92	1.73	1.43	0.56	1.01	2.14
Gd	2.94	5.08	3.79	1.64	1.01	7.17
Tb	0.50	0.74	0.59	0.23	0.16	0.99
Dy	3.47	4.58	3.90	1.32	1.17	5.91
Ho	0.78	0.91	0.76	0.29	0.27	1.16
Er	2.30	2.29	2.03	0.72	0.79	3.01
Tm	0.38	0.33	0.28	0.09	0.12	0.40
Yb	2.65	2.05	1.73	0.62	0.85	2.47
Lu	0.44	0.28	0.27	0.11	0.12	0.35
Σ REE	46.6	117	90.4	47.8	30.8	209
Σ La-Nd	29.5	93.4	71.3	40.3	24.3	177
Σ Gd-Lu	13.5	16.5	13.3	5.02	4.48	21.5
LREE/HREE	2.19	5.74	5.34	8.01	5.41	8.23
Ce/Ce*	0.94	1.02	0.95	0.64	0.90	0.96
Eu/Eu*	0.99	0.97	1.08	0.96	3.00	0.83

Сопоставляя полученные результаты с аналогичными данными для карбонатитов Урала и Тимана, необходимо подчеркнуть некоторые принципиальные различия. Рассматриваемые силикатно-карбонатные породы, по сравнению с карбонатитами из ильмено-вишневогорского, будымского и четласского комплексов [43], значительно обогащены V, Cr, Zr и Hf. В то же время силикатно-карбонатных породы, в сравнение с теми же карбонатитами, обеднены Sr, Ba, Nb, Y и Th. Особенности распределения редких элементов в породах отражают состав среды, в которой они были образованы, поэтому установленные различия между редкоэлементным составом

силикатно-карбонатных пород и карбонатитов могут быть обусловлены отличными друг от друга составом протолита.

Суммарное содержание REE в силикатно-карбонатных породах Зеленцовской копи составляет 46.6 и 117 ppm. Значения отношения LREE/HREE для них соответственно равны 2.19 и 5.74 ppm, что свидетельствует о преобладании содержания LREE над содержанием HREE. Ce- ($Ce/Ce^* = 0.94$ и 1.02) и Eu-аномалии ($Eu/Eu^* = 0.99$ и 0.97) для двух проб на спектрах распределения REE не проявлены (рисунок 4.2).

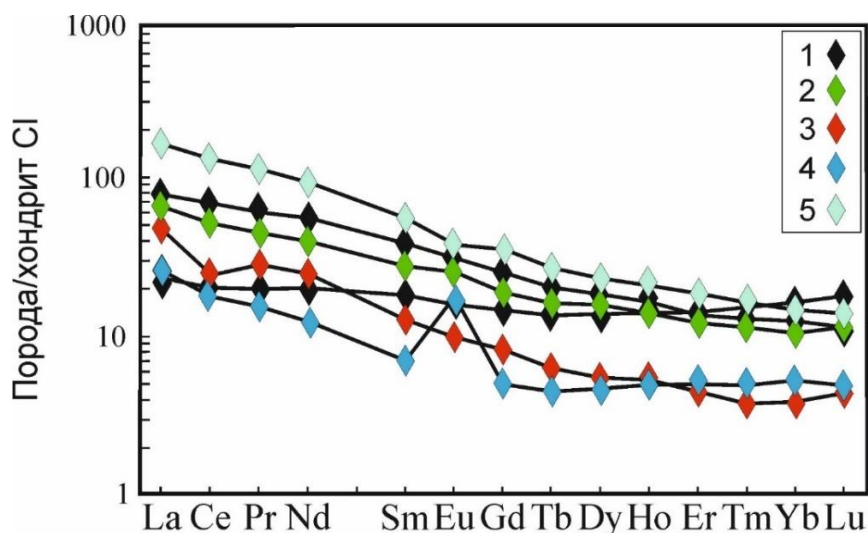


Рисунок 4.2 – Спектры распределения редкоземельных элементов для силикатно-карбонатных пород из южно-уральских минеральных копей: 1 – Зеленцовской, 2 – Ахматовской, 3 – Перовскитовой, 4 – Прасковье-Евгеньевской, 5 – Шишимской

Содержание REE в силикатно-карбонатных породах Ахматовской копи составляет 90.4 ppm. Отношение LREE/HREE для них равно 5.34. Ce-аномалия ($Ce/Ce^* = 0.95$) и Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 1.08$) на спектрах распределения REE для данных пород не проявлены.

Для силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи содержание REE составляет 47.8 ppm, отношение LREE/HREE – 8.01. Для этих пород установлена отрицательная Ce-аномалия ($Ce/Ce^* = 0.64$), вероятно, свидетельствующая о восстановительных условиях образования этих пород. Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 0.96$) на спектрах распределения REE не установлена.

Силикатно-карбонатные породы Прасковье-Евгеньевской копи, в сравнении с аналогичными исследуемыми породами из других объектов, наименее обогащены REE, суммарное содержание которых составляет 30.8 ppm (отношение LREE/HREE для них составляет 5.41). Ce-аномалия ($Ce/Ce^* = 0.90$) на спектрах распределения REE для данных пород не проявлена, при этом они характеризуются значимой положительной Eu-аномалией ($Eu/Eu^* = 3.00$), которая может быть обусловлена привносом Eu.

Содержание REE в силикатно-карбонатных породах Шишимской копи, по сравнению с породами из других объектов, наибольшее и составляет 209 ppm. Отношение LREE/HREE – 8.23.

Се-аномалия ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.96$) на спектрах распределения REE для данных пород не проявлена, при этом установлена слабая отрицательная Eu-аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.83$).

Обсуждение результатов. Характер распределения редкоземельных элементов отражает условия образования пород. Поэтому на рисунке 4.3 сопоставлены спектры распределения REE рассматриваемых силикатно-карбонатных пород с аналогичными данными по интрузивным породам кусинско-копанского комплекса, карбонатитам из различных массивов и осадочных пород саткинской свиты.

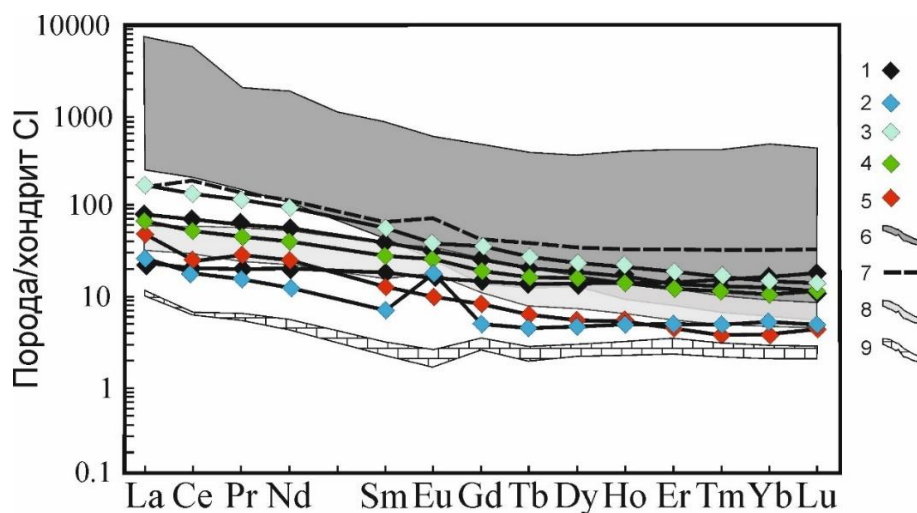


Рисунок 4.3 – Спектры распределения редкоземельных элементов для силикатно-карбонатных пород и в сравнении с породами: 1–5 – см. рисунок 4.2, 6 – карбонатитами из различных массивов [42, 90, 93, 103, 105, 110, 128, 138, 172, 173, 180], 7 и 8 – гранитами (7) и габбро (8) кусинско-копанского интрузивного комплекса [18, 19], 9 – карбонатными породами саткинской свиты [27]

Спектры распределения REE для габброидов кусинско-копанского комплекса образуют узкий диапазон вариации с обогащением легкими REE и положительной Eu-аномалией, для гранитоидов отмечаются схожие закономерности при более высоком (на порядок) уровне содержания REE [18, 19]. В тоже время, для разновозрастных карбонатитовых массивов свойственна значительная степень фракционирования REE и резкое преобладание содержания легких REE над тяжелыми [42, 90, 93, 103, 105, 110, 128, 138, 172, 173, 180]. Карбонатные породы саткинской свиты обеднены REE, при этом они характеризуются слабыми отрицательными Се- и Eu- аномалиями [27].

Тренд распределения REE для силикатно-карбонатных пород резко отличен от таковых для карбонатитов и карбонатных пород саткинской свиты и сопоставим с данными для массивов габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса. Содержание REE в карбонатитах, в сравнении с рассматриваемыми силикатно-карбонатными породами, в 10-100 раз выше, поэтому магматическое (карбонатитовое) происхождение изучаемых пород маловероятно. Стоит отметить, что проявленные в силикатно-карбонатных породах отрицательные Се- и Eu аномалии,

которые характерны для карбонатных пород саткинской свиты, могут являться «артефактами», указывающими на их первичное осадочное происхождение. Однако уровень содержания REE в силикатно-карбонатных породах на порядок выше, чем в карбонатных породах саткинской свиты, что может быть обусловлено воздействием габброидов (или габбрового расплава) на карбонатные породы – контактовым метасоматозом.

4.2 Особенности состава гранатов

В ходе петрографического изучения установлено, что гранаты широко распространены в рассматриваемых силикатно-карбонатных породах. В большинстве своем гранаты являются главными и второстепенными породообразующими минералами. Поэтому для установления условий минералообразования были изучены особенности состава гранатов из силикатно-карбонатных пород, вскрытых всеми рассматриваемыми минеральными копиями.

Гранаты распространены в магматических, метаморфических и метасоматических породах и могут выступать в качестве породообразующих, второстепенных и акцессорных минералов. Согласно современной классификации, гранаты – это супергруппа, в которую включены все минералы, изоструктурные гранатам, с общей кристаллохимической формулой $\{X_3\}[Y_2](Z_3)\phi_{12}$, где ϕ – это позиция O, OH или F [122]. Наиболее распространенные элементы позиции $\{X\}$ – это Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} и Ca^{2+} , позиции $[Y]$ – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} и V^{3+} , а (Z) – Si^{4+} , частично Al^{3+} и Fe^{3+} . Главной особенностью минералов супергруппы гранатов является концентрация в себе широкого круга редких и редкоземельных (REE) элементов, спектры распределения которых несут информацию об условиях их образования.

Редкоземельные элементы, как правило, в структуре гранатов изоморфно входят в позицию $\{X\}$. При этом для гранатов характерно преобладание в составе тяжёлых REE по сравнению с лёгкими REE. Подобное фракционирование обусловлено тем, что редкоземельные элементы с малыми ионными радиусами (HREE) в структуре граната более активно замещают Ca (реже Fe и Mg), чем редкоземельные элементы с большими ионными радиусами (LREE) [147, 151].

Характеристика образцов. Зерна гранатов из силикатных мраморов Зеленцовской копи находятся в ассоциации с карбонатами, везувианом, клиногумитом и оливином. Они обладают преимущественно ромбододекаэдрическим габитусом и насыщенным медово-коричневым (до черного) цветом (рисунок 4.4). Гранаты из скарнов Зеленцовской копи находятся в ассоциации с пироксеном, хлоритом, везувианом и эпидотом. Они обладают комбинацией двух простых форм (тетрагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра) и характеризуются красноватым и медово-коричневым цветами.

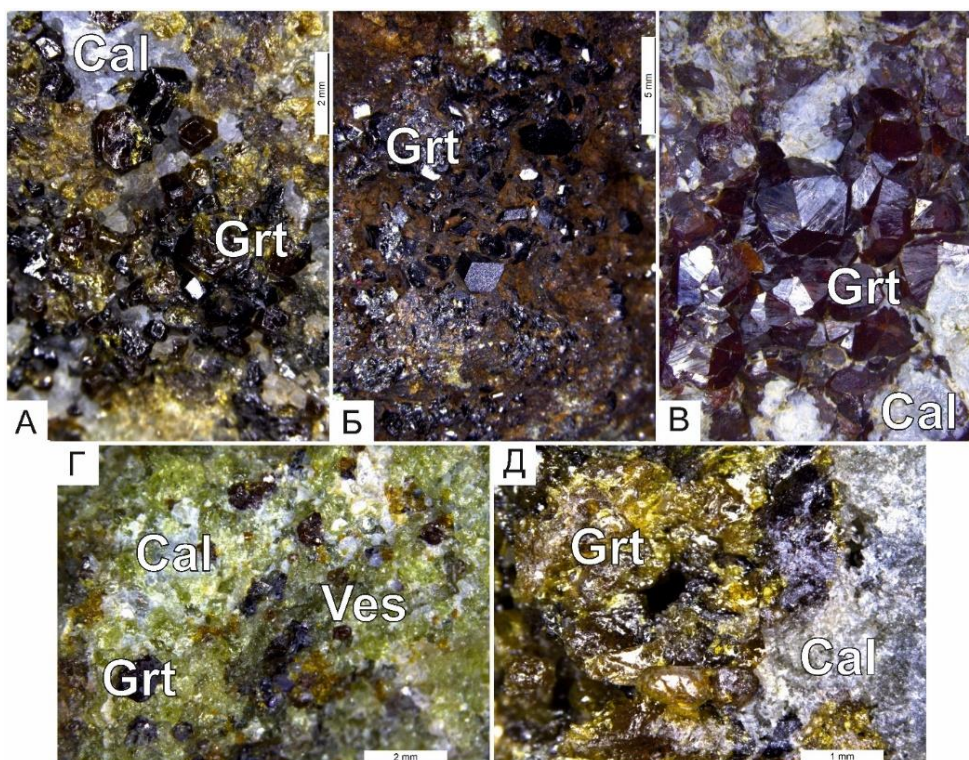


Рисунок 4.4 – Фотографии минералов из: А – силикатных мраморов Прасковье-Евгеньевской копи; Б – силикатных мраморов Перовскитовой копи; В – скарнов Ахматовской копи; Г – скарнов Зеленцовской копи; Д – силикатных мраморов Шишимской копи

В скарнах Николае-Максимилиановской копи гранат находится в ассоциации с пироксеном, титанитом и эпидотом. Для них характерен ромбододекаэдрический габитус, при этом нередко встречаются зерна с комбинацией ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра. Цвет гранатов варьирует от красновато-коричневого до медово-коричневого.

Гранаты в скарнах Ахматовской копи находятся в ассоциации с пироксеном, хлоритом и титанитом. Они, как правило, ромбододекаэдрическим габитусом, либо комбинацией двух простых форм (тетрагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра). Их цветовой диапазон варьирует от вишнёво-красного до тёмно-красного цветов.

Зерна гранатов из силикатных мраморов Перовскитовой копи находятся в ассоциации с карбонатами, клиногумитом и оливином. Зерна гранатов обладают комбинацией простых форм тетрагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра. Цвет гранатов, как правило, насыщенно чёрный.

В Прасковье-Евгеньевской копи гранаты в силикатных мраморах находятся в ассоциации с карбонатами, везувианом, хлоритом и оливином. Они обладают и ромбододекаэдрическим габитусом и темно-коричневым и зеленовато-черным цветами. Гранаты в скарнах находятся в ассоциации с пироксеном, эпидотом и титанитом. Эти зерна гранатов обладают ромбододекаэдрическим габитусом и темно-красным цветом.

Зерна гранатов из силикатных мраморов Шишимской копи находятся в ассоциации с карбонатом, везувианом и хлоритом. Характерными габитусными формами этих кристаллов

являются комбинации ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра. Они обладают зеленовато-коричневым цветом.

Характеристика состава гранатов по главным элементам. По данным SEM-EDS для гранатов рассчитаны их кристаллохимические формулы, формульные коэффициенты которых представлены в таблицах Г.1 и Г.3 (Приложение Г). Всего изучено 33 различных зерен гранатов (единичный анализ соответствует центральной части одного зерна). В режиме композиционного контраста (BSE) зональности в строении зерен не наблюдается (рисунок 4.5).

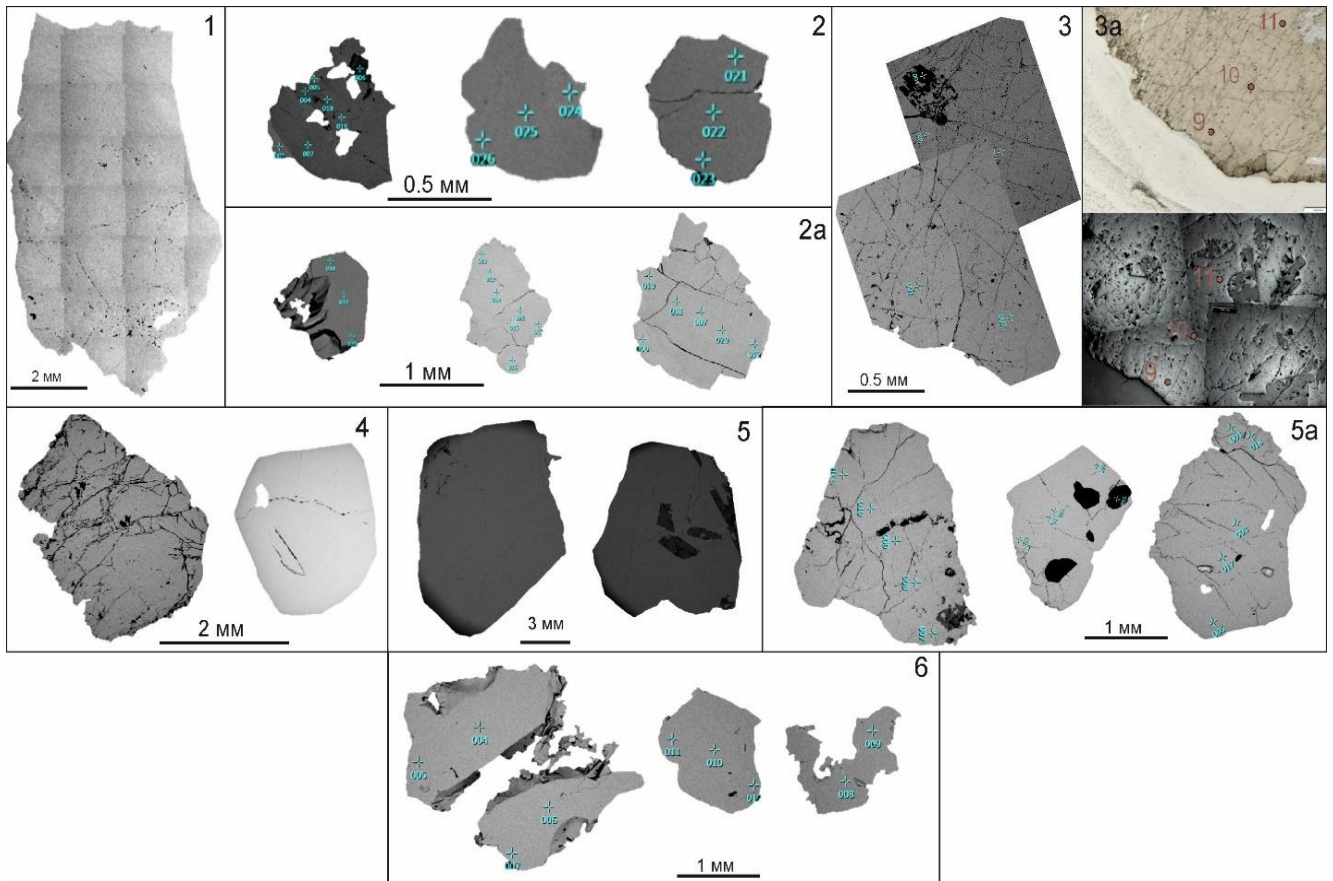


Рисунок 4.5 – Изображения некоторых зерен гранатов в обратно-отраженных электронах. Гранаты из пород: 1–3, 6 – скарнов, 2а, 4, 6а – силикатных мраморов; из копей: 1 – Ахматовской, 2 и 2а – Зеленцовской, 3 и 3а – Николае-Максимилиановской, 4 – Перовскитовой, 5 и 5а – Прасковье-Евгеньевской, 7 – Шишимской. Фрагмент 3а – оптическое изображение в проходящем и отраженном свете фрагмента 3

По своему составу гранаты из скарнов являются промежуточными разновидностями в рядуgrossуляр-андрадит, а гранаты из силикатных мраморов – андрадитами или Ti-содержащими андрадитами (рисунок 4.6).

Исходя из общепринятой формулы гранатов $\{X_3\}[Y_2](Z_3)\phi_{12}$ [122], в исследуемых гранатах наиболее сильно изоморфизм проявлен в позиции [Y2]. Помимо Fe^{3+} и Al^{3+} в позицию [Y2] входит Ti^{4+} . В гранатах из силикатных мраморов средние содержания оксидов элементов в позиции [Y2] составляют (в скобках минимум-максимум, мас. %): TiO_2 – 3.3 (1.4–6.4), Al_2O_3 –

1.7 (0.8–3), Fe₂O₃ – 26 (22–29). В гранатах из пород со скарновыми минеральными ассоциациями средние содержания оксидов элементов в этой же позиции составляют (в скобках минимум–максимум, мас. %): TiO₂ – 0.7 (0–1.8), Al₂O₃ – 10.7 (5.8–17.9), Fe₂O₃ – 16.4 (9–22.4). В позицию (Z3) вместе с Si⁴⁺ изоморфно также могут входить Al³⁺, Ti⁴⁺ и Fe³⁺. Кроме того, для гранатов из силикатных мраморов в ряде случаев наблюдается избыточное заполнение додекаэдрической {X3} позиции и неполное заполнение октаэдрической [Y2] и тетраэдрической (Z3) позиций. Подобная особенность может быть объяснена тем, что в структуру этих гранатов входит вода, которая не измеряется методом SEM-EDS.

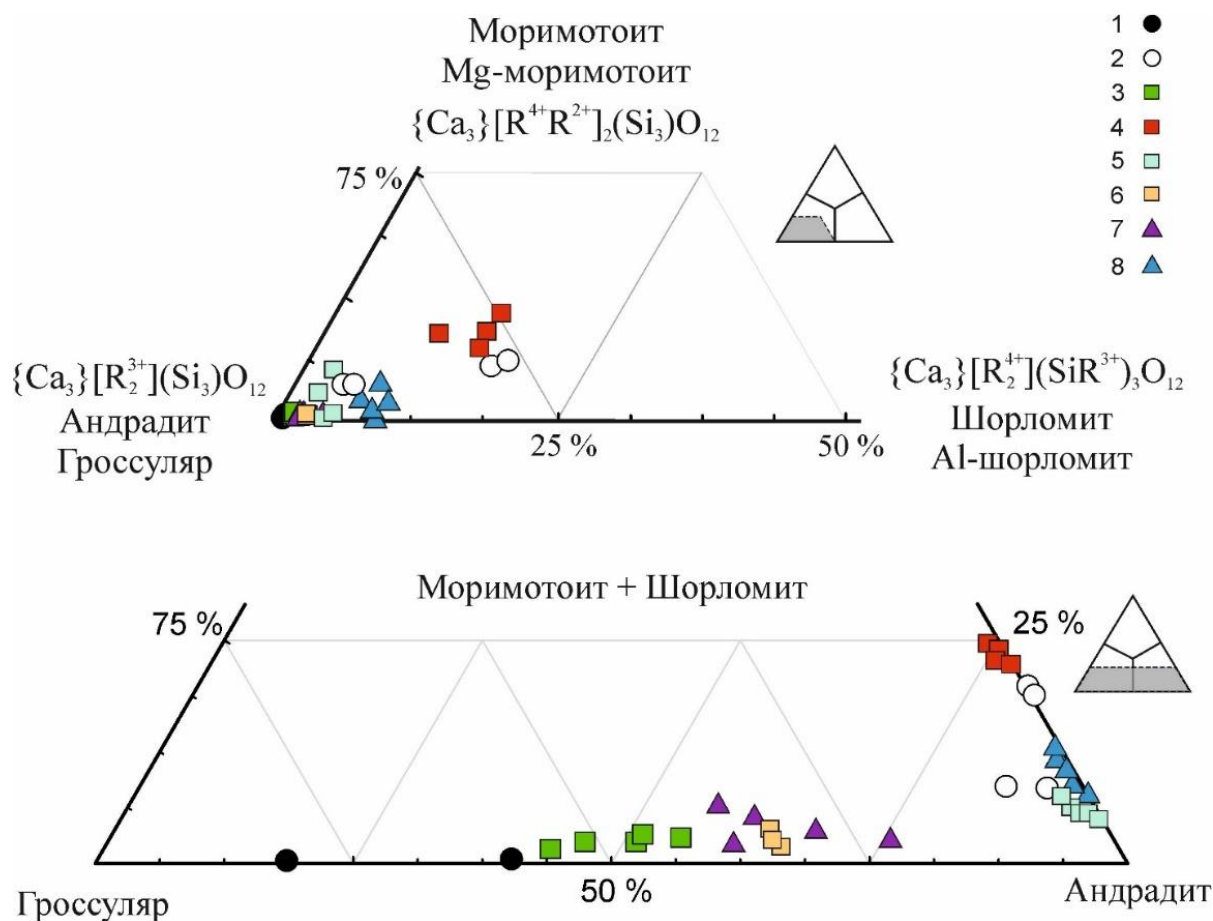


Рисунок 4.6 – Диаграммы состава гранатов: 1, 3, 6–7 – из скарновых минеральных ассоциаций; 2, 4, 5, 8 – из силикатных мраморов; из копей: 1 и 2 – Зеленцовской, 3 – Ахматовской, 4 – Перовскитовой, 5 – Шишимской, 6 – Николае-Максимилиановской, 7 и 8 – Прасковье-Евгеньевской

Характеристика состава гранатов по редким и редкоземельным элементам. Результаты аналитических исследований методом SIMS приведены в таблицах Г.2 и Г.4 (Приложение Г) – измерения выполнены в тех же участках зерна, что и методом SEM-EDS. Анализ геохимических данных показал, что наиболее информативными редкими элементами, позволяющими дискриминировать гранаты из скарновых минеральных ассоциаций от гранатов из силикатных мраморов копей Южного Урала, являются Ti, U, Y, Zr, Hf и Nb. Перечисленные элементы

принадлежат к одной группе по геохимической классификации – группе HFSE (высокозарядных элементов). Близость ионных радиусов этих элементов, несмотря на определенные различия в электроотрицательности, способствует их совместному изоморфному вхождению в структуру гранатов. Установлена положительная корреляционная связь Ti с U, Y, Zr, Hf и Nb, подтверждающая совместный изоморфизм этих элементов. Изоморфизм, вероятно, можно отнести к «камуфлированному» типу – когда вхождение в структуру минерала одного элемента способствует вхождению и других, геохимически близких элементов с существенно более низким уровнем содержания, что установлено для Ti-гранатов с повышенным содержанием Zr, U и Hf [13]. Фигуративные точки на бинарных диаграммах в координатах содержания этих элементов (рисунок 4.7) размещены в виде трех дискретных групп разных по составу гранатов, формируя при этом общий тренд изменения состава гранатов в ряду гроссуляр–андрадит–Ti-андрадит.

Для гранатов выявлено два типа распределения REE. Первый тип установлен для гранатов из силикатных мраморов (обогащение LREE и HREE). Второй тип характерен для гранатов из скарновых минеральных ассоциаций (обеднение LREE и HREE). Примечательно, что общий уровень содержания редкоземельных элементов (рисунок 4.8) в гранатах из силикатных мраморов (в среднем $\sum \text{REE}$ 143.9 ppm) более чем на порядок больше, чем в гранатах из скарновых минеральных ассоциаций (в среднем $\sum \text{REE}$ 8.5 ppm). При этом второй тип можно разделить на группы с более высоким уровнем содержания HREE, и пониженным содержанием HREE. Причины такого различия не очевидны – возможно, это связано с варьирующим количеством в породах других минералов-концентраторов HREE, например, пироксенов или амфиболов. Соотношение LREE к HREE в гранатах варьирует. Отношение LREE/HREE для гранатов из скарнов и силикатно-карбонатных пород Зеленцовской копи составляет 0.87 и 0.88, а для Прасковье-Евгеньевской копи – 0.09 и 0.32. В гранатах из скарнов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей массива LREE/HREE отношение составляет 0.20, 0.15 и 0.98, а в гранатах из силикатных мраморов Перовскитовой и Шишимской копей – 0.64 и 0.46, соответственно.

Дополнительной особенностью спектров распределения REE гранатов является Eu-аномалия. В целом, в составе всех изучаемых гранатов в разной степени проявлена положительная Eu-аномалия, что также указывает на то, что гранаты из известковых скарнов и из силикатных мраморов могли быть образованы в результате единого процесса. Избыток Eu, вероятно, обусловлен наследованием его из плагиоклазов, которые могли быть замещены гранатом в результате контактово-метасоматической реакции. Замещение плагиоклазов гранат-хлоритовыми минеральными ассоциациями подтверждается наблюдениями В.А. Попова для скарнов Ахматовской копи [54]. В среднем Eu/Eu* для гранатов из скарнов и силикатных

мраморов Зеленцовской копи составляет 1.13 и 2.25, а для Прасковье-Евгеньевской копи – 3.93 и 1.43. В гранатах из скарнов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей Eu/Eu^* составляет 2.56 и 1.71, а в гранатах из силикатных мраморов Перовскитовой и Шишимской копей – 1.92 и 1.49, соответственно.

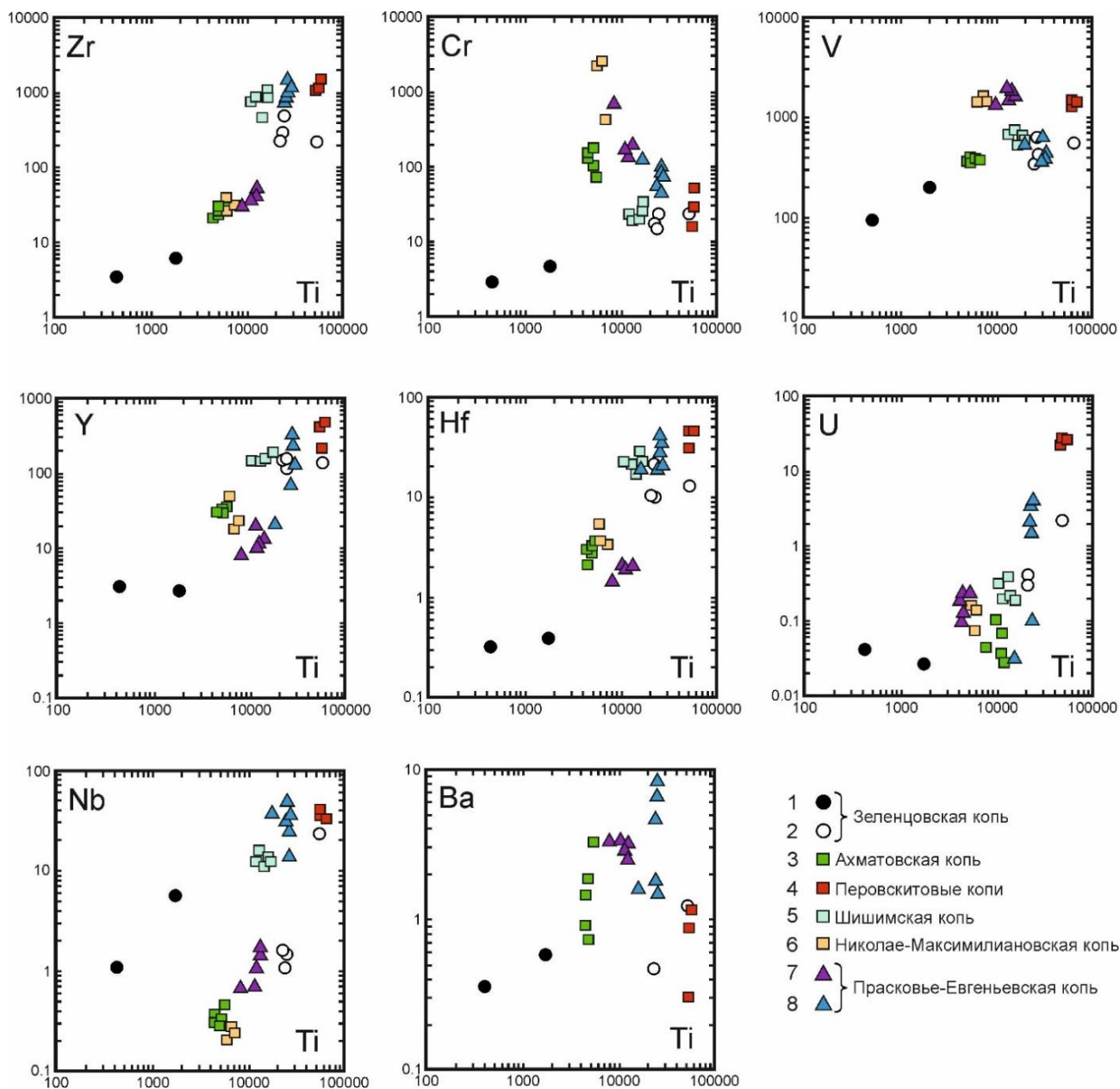


Рисунок 4.7 – Графики содержания (ppm) Ti относительно редких элементов в составе гранатов:

1, 3, 6–7 – из скарновых минеральных ассоциаций; 2, 4, 5, 8 – из силикатных мраморов

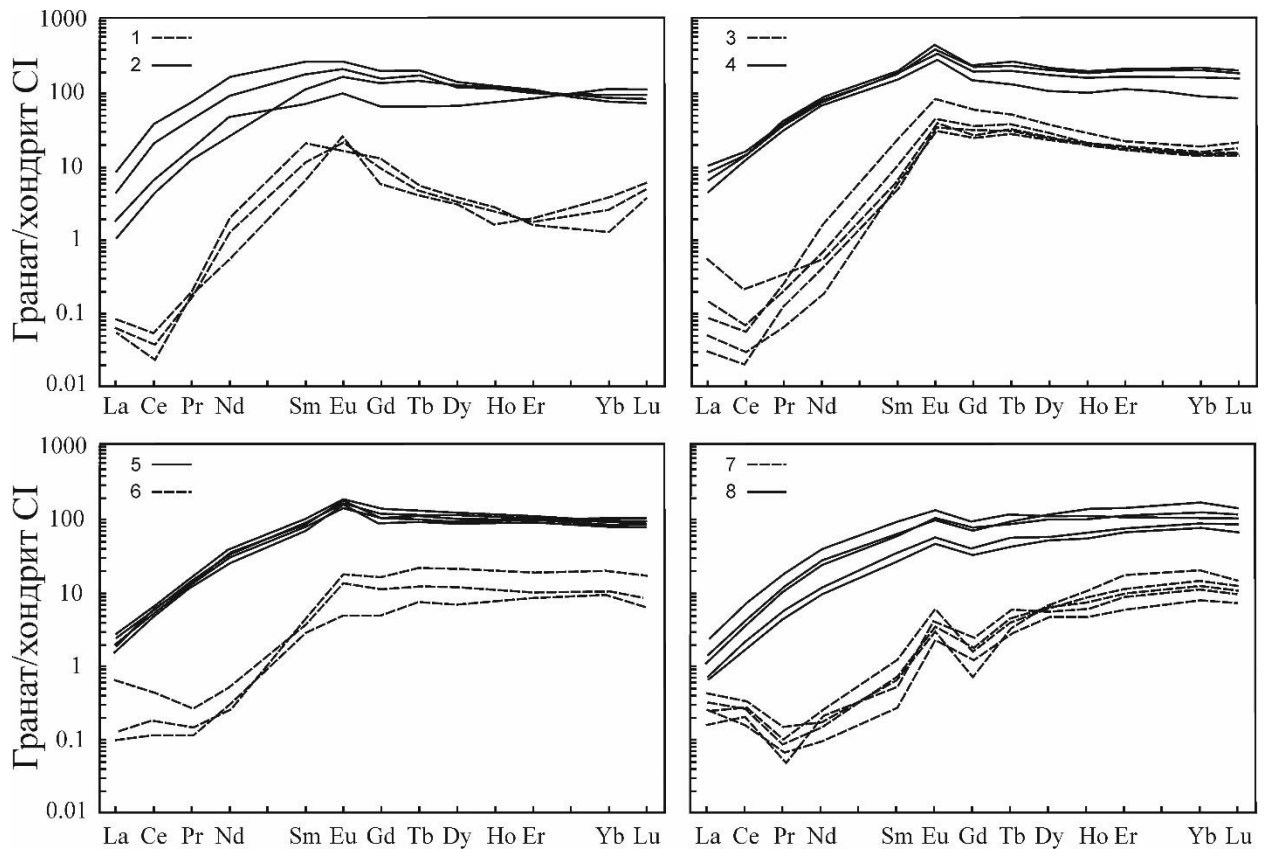


Рисунок 4.8 – Спектры распределения редкоземельных элементов для гранатов: 1, 3, 6–7 – из скарновых минеральных ассоциаций; 2, 4, 5, 8 – из силикатных мраморов; из копей: 1 и 2 – Зеленцовской, 3 – Ахматовской, 4 – Перовскитовой, 5 – Шишимской, 6 – Николае-Максимилиановской, 7 и 8 – Прасковье-Евгеньевской

Обсуждение результатов. Для оценки условий минералообразования проведен сравнительный анализ содержания главных, редких и редкоземельных элементов в составе кальциевых гранатов из скарнов [111, 113, 117, 132, 137, 141, 161, 170], из ультраосновных щелочных комплексов и карбонатитов (УЩК) [13, 23, 63, 83, 153, 155, 183]. Обобщенные данные отображены на рисунке 4.9. Стоит отметить, что по своему составу кальциевые гранаты из УЩК схожи между собой как по главным, так и по редким и редкоземельным элементам. При этом для этих гранатов моримотоитовый и шорломитовый миалы в сумме могут достигать более 70 %. В составе гранатов из скарнов в различных соотношениях присутствуют андрадитовый и гроссуляровый миалы. В этих гранатах шорломитовый и моримотоитовый миалы могут в сумме достигать 25 %. Однако главные элементы являются малоинформативными, а при помощи изучения содержания REE в составе гранатов возможно сделать вывод об их генетической принадлежности. Суммарное содержание REE, как правило, на несколько порядков выше в гранатах из УЩК, чем в гранатах из скарнов.

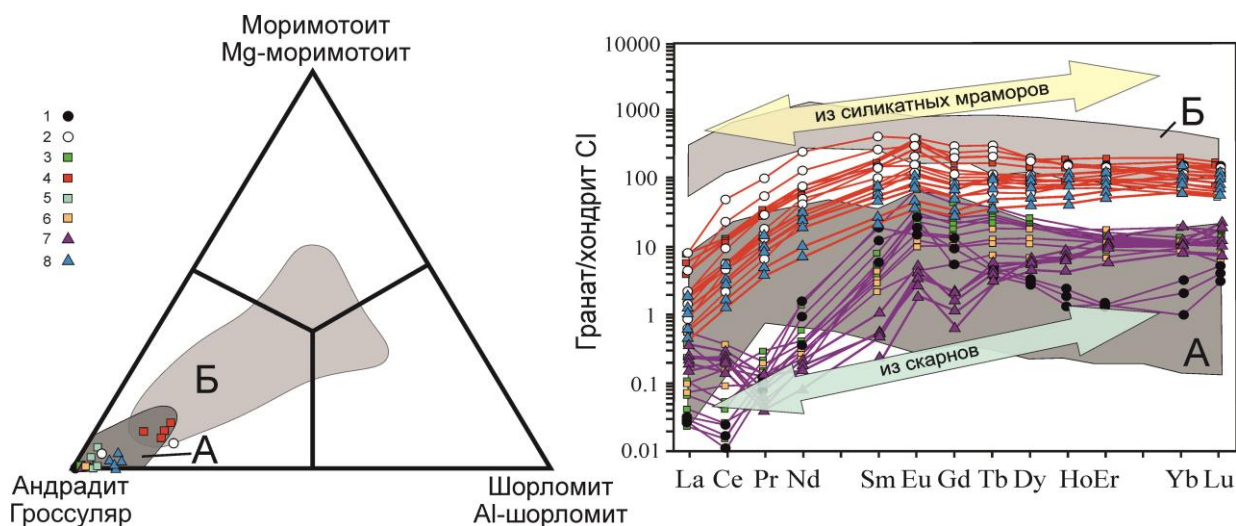


Рисунок 4.9 – Обобщенный состав гранатов из пород различного генезиса (треугольная диаграмма в минальных долях и диаграмма спектров распределения REE): А, Б – литературные данные: А – из скарнов [111, 113, 117, 132, 137, 141, 161, 170], Б – из УЩК [13, 23, 63, 83, 153, 155, 183]; 1 и 2 – Зеленцовской, 3 – Ахматовской, 4 – Перовскитовой, 5 – Шишимской, 6 – Николае-Максимилиановской, 7 и 8 – Прасковье-Евгеньевской

В результате геохимического изучения состава гранатов из силикатных мраморов и их ареалов, вскрытых минеральными копиями Южного Урала, были установлены различия в их минеральном составе. Гранаты из скарновых минеральных ассоциаций имеют промежуточный состав между андрадитом иgrossуляром, а гранаты из силикатных мраморов отвечают по составу андрадиту, в котором доля шорломитового и моримотоитового миналов в сумме может достигать 30%.

Примечательно, что содержание U, Y, Zr, Hf и Nb увеличивается в ряду grossуляр–андрадит–Ti-андрадит. Если сравнивать усредненные (медианные) данные по геохимии гранатов андрадит-шорломит-моримотоитового состава из карбонатитов комплекса Амбадунгар-Сайдивасан (Ambadungar-Saividivasan), Индия [153] с данными, полученными в настоящей работе для гранатов силикатных мраморов из копей Южного Урала, то очевидна относительная обедненность (в разы или даже более, чем на порядок) последних всеми проанализированными высокочargedными элементами. Прежде всего, гранаты из карбонатитов содержат TiO_2 – 12.31 мас.% (здесь и далее указаны медианы), что больше, чем в изученных гранатах из силикатных мраморов (TiO_2 – 2.66 мас. %). Содержание Zr в гранатах из карбонатитов 2293 ppm (в гранатах с силикатных мраморов – 885 ppm), Hf – 43.5 (22.1) Nb – 961 (20.3), Y – 241 (174), U – 14 (1.9), ΣREE – 867 (144). Следует отметить, что для большой выборки анализов гранатов из эталонных карбонатитовых комплексов Мира (5 комплексов, 129 анализов, Yang et al., 2018) получено усредненное содержание U – 21.3 ppm, что более чем на порядок превышает данные для копей Южного Урала.

Таким образом, для гранатов из силикатных мраморов характерно повышенное содержание LREE, а также HFSE (Zr, Hf, Nb, Ti), что свойственно кальциевым гранатам из УЩК, но учитывая, что общая сумма REE в гранатах из силикатных мраморов существенно ниже суммы REE и LREE в гранатах из УЩК, то образование рассматриваемых гранатов магматическим путем маловероятно. Вероятнее всего, что рассматриваемые гранаты образованы контактово-метасоматическим путем, а различия в их составе обусловлены вариациями состава протолита, по которому были образованы эти породы.

Особенность редкоэлементного состава гранатов из скарновых ассоциаций можно объяснить существенно более низким содержанием в них титана (TiO_2 составляет в среднем 0.76 мас.%). Однако, если сравнивать редкоэлементный состав гранатов из типичных скарнов провинции Раджастан, Северо-Восточная Индия [119] с рассматриваемыми в настоящей работе гранатами из скарнов то будет заметна резкая обедненность гранатов из индийских скарнов высокочargedными элементами, а также Cr и V. Так, содержание Zr в гранатах из индийских скарнов 0.07 ppm (в гранатах из скарновых ассоциаций Южного Урала – 24.5 ppm), Hf – 0.03 (2.0), Nb – 0.04 (0.34), Y – 0.03 (12.4), U – 0.02 (0.08), ΣREE – 2.02 (8.49). Как видно из проведенного сравнения, относительно сопоставимым является только уровень содержания для REE и U. Примечательно, что содержание Ti в гранатах из скарнов Индии, и из скарновых минеральных ассоциаций Южного Урала примерно одного порядка. Вероятно, для скарновых ассоциаций причины, влияющие на геохимию гранатов, носят более сложный и комплексный характер, одной из которой может выступать состав протолита.

Иными словами, изученные гранаты из минеральных копей Южного Урала, по сравнению с гранатами из карбонатитовых комплексов содержат меньшее количество несовместимых элементов, а гранаты из скарновых ассоциаций содержат существенно большее количество этих же элементов, по сравнению с эталонными скарнами других регионов. Нельзя исключать, что рассматриваемые в работе гранатсодержащие породы могут быть представителями своего, индивидуального типа, не подпадающего под уже предложенные классификационные схемы. Тем не менее, обогащение исследованных гранатов Ti, Fe, Cr, Mg, Al, Si, REE и рядом несовместимых элементов (U, V, Hf, Y, Nb, Zr и Ba), может быть обусловлено привнесом в систему этих элементов в ходе контактового метасоматоза. Источником этих редких и редкоземельных элементов в гранатах могли послужить интрузивные образования кусинско-копанского комплекса.

4.3 Особенности состава титанита

В рамках настоящей работы изучены особенности химического состава титанита, как одного из самых распространенных акцессорных минералов в исследуемых силикатно-карбонатных породах, по главным, редким и редкоземельным элементам из минеральных

агрегатах, образованных среди пород со скарновыми и родингитоподобными ассоциациями из Ахматовской, Николае-Максимилиановской и Прасковье-Евгеньевской копей.

Титанит, $\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O})$ – распространенный акцессорный минерал в породах различного генезиса: магматического, метаморфического, метасоматического (в т.ч. контактово-метасоматического и гидротермального). Кристаллохимическую позицию Ca^{2+} могут изоморфно замещать Na^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} , REE^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} , позицию Ti^{4+} – Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , а Si^{4+} – Ti^{4+} и P^{5+} [95, 171,]. В анионную позицию O^{2-} могут изоморфно входить F^- , Cl^- и гидроксил-группа OH^- .

Благодаря способности накапливать в себе редкие и редкоземельные элементы (REE), содержание которых может резко меняться под действием наложенных процессов, результаты анализа REE могут внести существенный вклад в решение вопросов петрогенезиса [124, 134, 181]. Главной особенностью магматического титанита является существенное накопление LREE относительно HREE [156]. При метаморфических и метасоматических процессах соотношение LREE и HREE в титаните может сильно варьировать [108, 143]. В некоторых случаях, при высокотемпературном гидротермальном воздействии на титанит, HREE могут преобладать над LREE [114]. В целом, фракционирование REE в титаните при его образовании определяется различными факторами: температурой, давлением и минеральным парагенезисом [115].

Характеристика образцов. Отобранные в Ахматовской копи образцы с титанитом представляют собой хлорит-пироксен-гранатовые породы (пироксен-гранатовые скарны), трещина или полость, в которой выполнена более крупнозернистым эпидот-титанит-гранатовым агрегатом (рисунок 4.10, а). Кристаллы зеленого столбчатого эпидота единичны, их размер не превышает 2 мм. Титанит обладает белым или бледно-бежевым цветом и призматической или клиновидной формой, образует характерные уплощенные кристаллы («конверты») размером от первых миллиметров до первых сантиметров. Гранат представлен сплошными массами (агрегатами) кристаллов от вишнево-красного до темно-красного цветов с комбинацией тетрагонтриоктаэдрического и ромбододекаэдрического габитусов. Размер зерен граната варьирует от первых миллиметров до первых сантиметров. На поверхностях граней между кристаллами титанита и граната, а также эпидота и граната наблюдаются индукционные штриховки, которые указывают на совместное образование этих минералов.

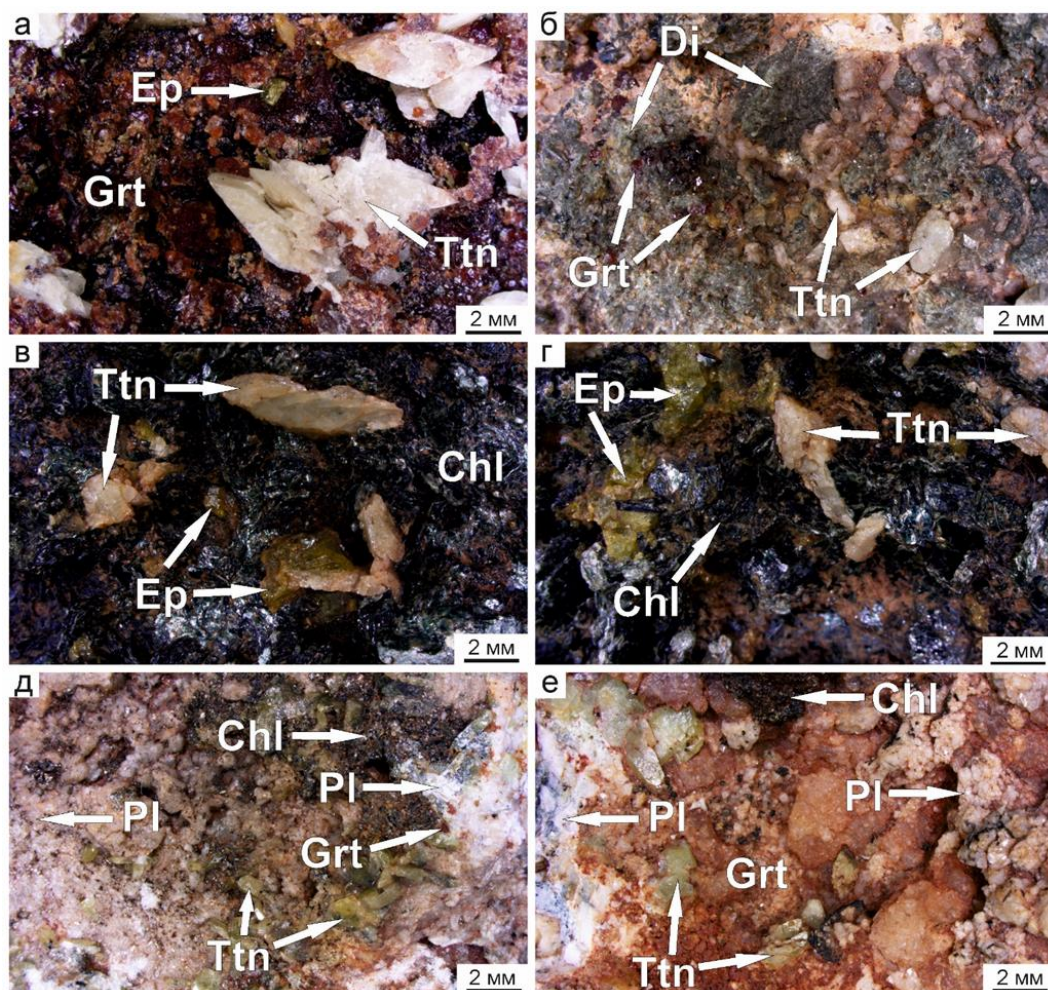


Рисунок 4.10 – Фотографии титанита в различных минеральных ассоциациях: а – эпидот-титанит-гранатовая; б – гранат-титанит-диопсидовая (обр. 851/7); в, г – эпидот-титанит-клинохлоровая (обр. 851/34); д, е – хлорит-титанит-гранатовая: д – гранат в подчиненном количестве (обр. 851/42), е – гранат преобладает (обр. 851/44). Аббревиатуры: Chl – клинохлор; Di – диопсид; Ep – эпидот; Grt – гранат андрадит-гроссулярового ряда; Pl – плагиоклаз (альбит-олигоклаз-андезин); Ttn – титанит

Штуф 851/7 отобран среди пород, вскрытых Ахматовской копьей. Он преимущественно состоит из хлорит-пироксеновой породы (пироксеновый скарн), в трещине или полости которой образован агрегат диопсида, титанита и граната (рисунок 4.10, б). Кристаллы темно-красного изометрического граната либо единичны, либо образуют небольшие скопления зерен, размер которых едва превышает 1 мм. Титанит обладает белым или бледно-бежевым цветом, призматическим или таблитчатым обликом и размером в среднем 1.5 мм. Бледно-зеленый диопсид образован сплошными массами и шестоватыми агрегатами без выраженных кристаллографических очертаний, размер которых достигает 5 мм – по ним развиты идиоморфные зерна титанита и граната. При этом на соприкасающихся гранях титанита и граната развита индукционная штриховка, свидетельствующая об одновременном росте этих двух минералов.

Образец 851/34, отобранный среди пород Николае-Максимилиановской копи, в основном состоит из жильного эпидот-титанит-хлоритового агрегата с небольшими фрагментами материнской породы – хлоритового сланца (рисунок 4.10, в). Эпидот фишашково-зеленого цвета и призматического облика варьирует в размере от 1 до 10 мм. Кристаллы титанита бледно-бежевого цвета с зеленоватым оттенком характеризуются клиновидными формами и таблитчатым обликом – их размер достигает 1.5 см. Хлорит (вероятно, клинохлор) темно-зеленого (приближенного к болотно-зеленому или черному) цвета образует крупночешуйчатые агрегаты кристаллов гексагональнопластинчатого или таблитчатого облика. Его размеры варьируют от первых миллиметров и достигают 3-4 см. В зонах соприкосновения граней эпидота и титанита, титанита и хлорита, эпидота и хлорита образована индукционная штриховка, являющаяся индикатором совместного роста этих минералов.

Штуфы 851/42 и 851/44 отобраны в породах, вскрытых Прасковье-Евгеньевской копью, и являются габбро, где на стенках трещин или полостей образованы кристаллические агрегаты хлорита и титанита с гранатом андрадит-гроссулярового ряда. Отличаются штуфы друг от друга количеством граната (рисунок 4.10, г, д). Хлорит образует мелкочешуйчатые агрегаты болотно-зеленого (до черного) цвета размером до 3 мм (размеры отдельных индивидов достигают долей миллиметра). Титанит обладает светло-зеленым цветом с желтоватым оттенком и уплощенным короткопризматическим обликом – его размер достигает 5 мм (в среднем 2 мм). Гранат от медового до светло-красного цвета образует сплошные зернистые массы без явных кристаллографических форм, размеры отдельных индивидов равны долям миллиметра. Отмеченные минералы нарастают на таблитчато-призматические зерна белого или бежевого плагиоклаза (альбита, олигоклаза или андезина). При этом в зонах контакта хлоритовых агрегатов с гранатом или титанитом, а также на гранях титанита и граната также наблюдается индукционная штриховка.

В целом, в большинстве случаев прослеживается резкая граница между вмещающей породой и «щетка» минералов, нарастающими на стенки трещин и пустот в этих породах. Данный факт, а также результаты минералогических наблюдений указывают на то, что описанные выше минеральные ассоциации вероятнее всего образованы в результате гидротермального процесса, сопровождающего контактовый метасоматоз.

При этом, изученные образцы можно отнести к четырем достаточно контрастным минеральным ассоциациям: а) эпидот-титанит-гранатовой (Ахматовская копь); б) гранат-титанит-диопсидовой (Ахматовская копь); в) эпидот-титанит-хлоритовой (Николае-Максимилиановская копь); г) хлорит-титанит-гранатовой (Прасковье-Евгеньевская копь). Непосредственно парагенными минералами для титанита в них являются: а) гранат и эпидот; б) гранат; в) эпидот и клинохлор; г) хлорит (клинохлор) и гранат.

Характеристика состава титанита по главным элементам. На основе результатов исследования титанита методом SEM-EDS в режиме композиционного контраста установлено однородное строение всех зерен титанита (рисунок 4.11). Возможно, что отсутствие зональности является характерной особенностью титанита из изученных образцов. Содержание главных, редких и редкоземельных элементов в зернах титанита в центральных и краевых частях представлены в таблицах Д.1, Д.2, Д.3, Д.4, Д.5 и Д.6 (Приложение Д), рассчитанные формульные коэффициенты для них приведены в таблицах Д.1, Д.3 и Д.5 (Приложение Д). Всего изучено 19 зерен титанита.

В целом, состав титанита по главным элементам из образцов, отобранных в разных горных выработках, не имеет принципиальных различий между собой и отличается незначительной вариацией Al. Для титанита, отобранного из пород Ахматовской копи, типичная кристаллохимическая формула соответствует $\text{Ca}_{1.00}(\text{Ti}_{0.96}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.01})_{1.02}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4](\text{O})$. Для титанита, отобранного из пород Николае-Максимилиановской и Прасковье-Евгеньевской копей – $\text{Ca}_{1.03}(\text{Ti}_{0.95}\text{Al}_{0.04}\text{Fe}_{0.01})_{1.00}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4](\text{O})$ и $\text{Ca}_{1.00}(\text{Ti}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.02})_{1.02}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4](\text{O})$, соответственно.

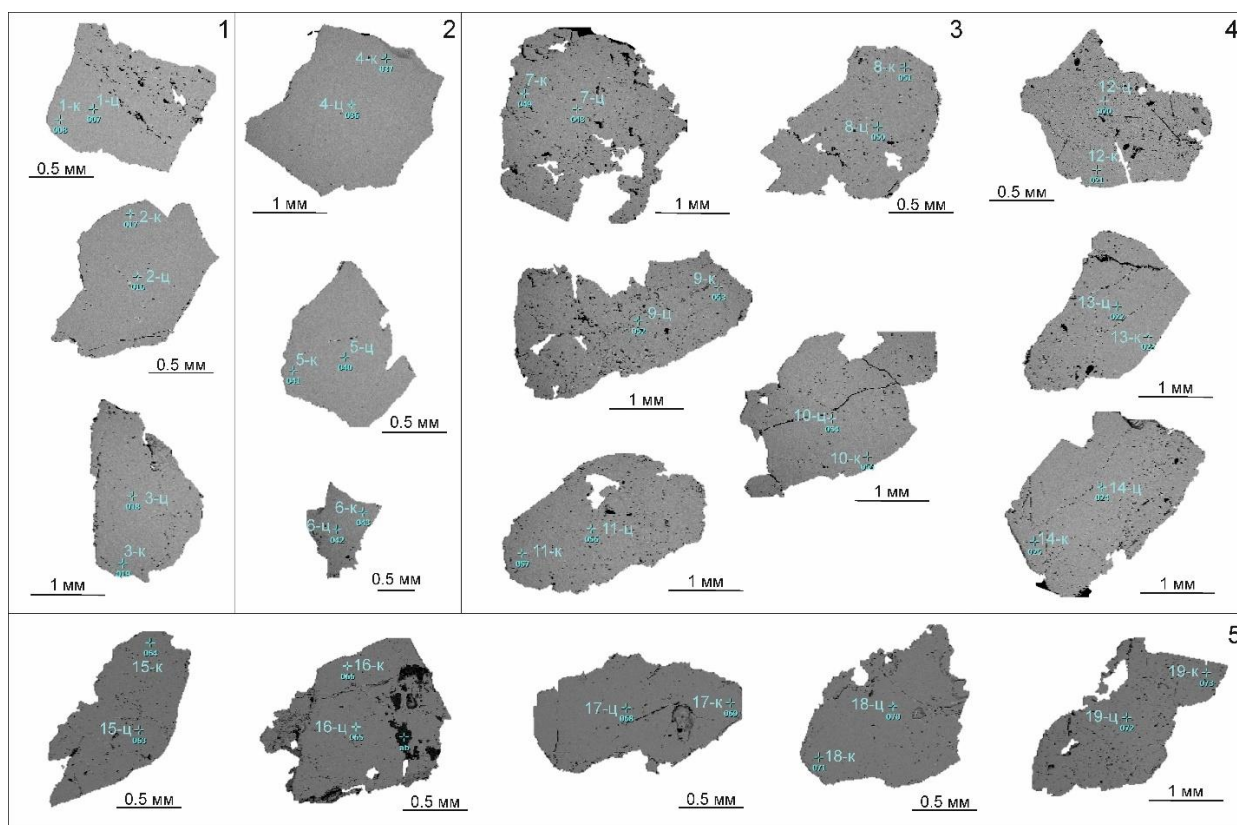


Рисунок 4.11 – Изображения зерен титанита в обратно-отраженных электронах. Титанит из пород: 1 – эпидот-титанит-гранатовая; 2 – гранат-титанит-диопсидовая (обр. 851/7); 3 – эпидот-титанит-клинохлоровая (обр. 851/34); 4, 5 – хлорит-титанит-гранатовая: 4 – гранат в подчиненном количестве (обр. 851/42), 5 – гранат преобладает (обр. 851/44)

Характеристика состава титанита по редким и редкоземельным элементам. В отличие от главных элементов, содержание редких элементов в титаните широко варьирует. Титанит из хлорит-титанит-гранатовой ассоциации (Прасковье-Евгеньевская копь) обладает повышенным содержанием Cr, V и Sr при пониженной концентрации Ta, Nb, Hf и Zr в сравнении с титанитом из других минеральных ассоциаций, который обогащен Ta, Nb, Hf и Zr и обеднен Cr, V и Sr. Значительно повышенным (на порядок) содержанием Y отличается титанит из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи. Содержания Ba, U и Th в титаните характеризуются наименьшей вариативностью в сравнении с другими элементами.

Фигуративные точки титанита на бинарной диаграмме в координатах содержания V и Cr в (рисунок 4.12) расположены в виде двух дискретных групп. Одна группа (компактное расположение точек) – это титанит из хлорит-титанит-гранатовой ассоциации Прасковье-Евгеньевской копи с содержаниями V и Cr не менее 3000 и 100 ppm, соответственно. Другая (рассеянное скопление точек) – титанит из минеральных агрегатов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей с содержаниями V от 100 до 1000 ppm и Cr от 10 до 50 ppm. При этом для титанита из Николае-Максимилиановской копи наблюдается отрицательная корреляция между этими элементами.

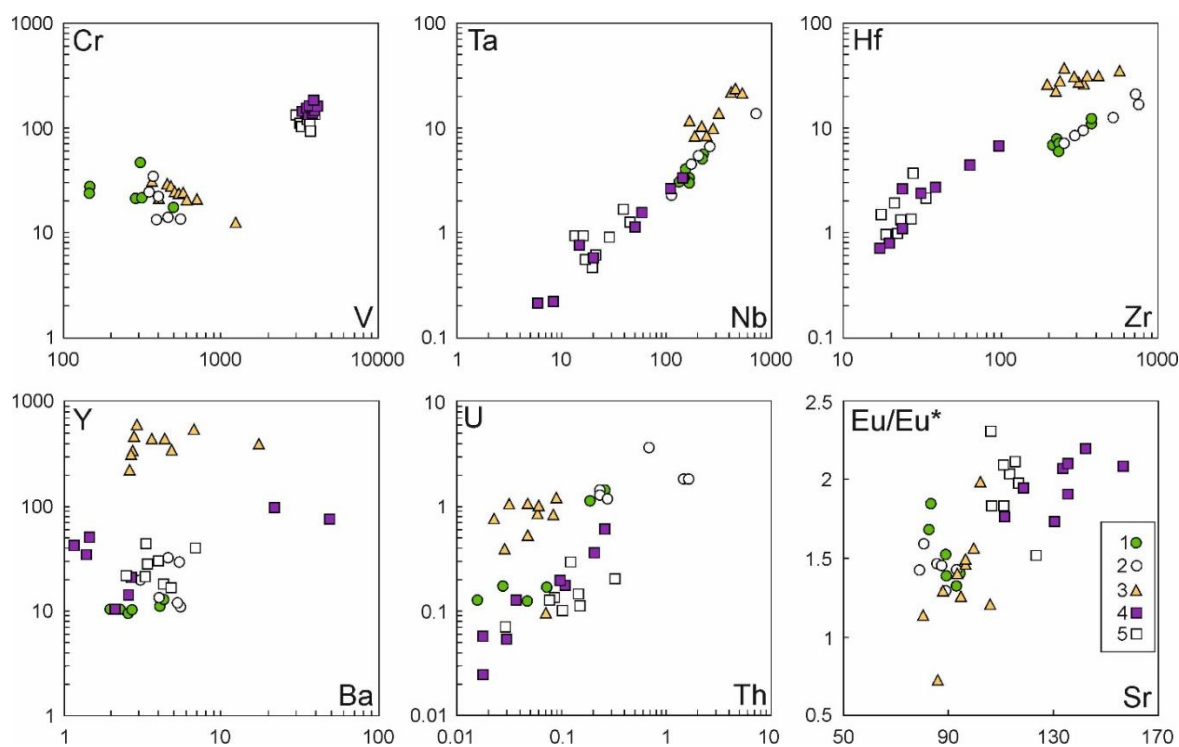


Рисунок 4.12 – Бинарные диаграммы соотношения редких элементов (ppm) в титаните из различных минеральных ассоциаций: 1 – эпидот-титанит-гранатовая (Ахматовская копь); 2 – гранат-титанит-диопсидовая (обр. 851/7, Ахматовская копь); 3 – эпидот-титанит-клинохлоровая (обр. 851/34, Николае-Максимилиановская копь); 4, 5 – хлорит-титанит-гранатовая (Прасковье-Евгеньевская копь): 4 – гранат в подчиненном количестве (обр. 854/42); 5 – гранат преобладает (обр. 851/44)

Титанит из всех объектов демонстрирует сильную положительную корреляцию между содержаниями Nb и Ta, геохимически близких друг другу высокочarged элементов. Следует отметить, что титанит из кристаллических агрегатов, отобранных в Прасковье-Евгеньевской копи, находится в нижней части этого тренда, отличаясь пониженным содержанием Nb (не более 100 ppm) и Ta (не более 3 ppm) от титанита из других объектов. Максимальным содержанием этих элементов характеризуется титанит из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи.

Соотношение другой пары высокочarged элементов (Zr и Hf) в титаните также показывает положительную связь между собой, разделяясь при этом на три независимых кластера. Титанит из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи обладает наименьшими содержаниями Zr (для большинства, не более 40 ppm) и Hf (в основном, не более 4 ppm) в сравнении с титанитом из других объектов. При этом в ассоциации, где количество граната минимально, установлено, что краевые части кристаллов титанита (в среднем, 24.5 и 2.03 ppm), в сравнении с центральными (в среднем, 23.2 и 1.50 ppm), более обогащены Zr и Hf, чем в ассоциации, где преобладает гранат (единственный значимый случай различия). Максимальное содержание Zr отмечено в титаните из кристаллических агрегатов Ахматовской копи и находится в диапазоне от 200 до 1000 ppm, при концентрации Hf – от 6 до 20 ppm. Наибольшим содержанием Hf (от 20 до 40 ppm) характеризуется титанит из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи, содержание Zr в котором варьирует от 200 до 600 ppm.

Содержания Ba и Y не демонстрируют зависимости между этими элементами, хотя и отражают значимое отличие состава титанита из агрегатов, отобранных в Николае-Максимилиановской копи, от титанита, отобранного из пород других объектов. Наибольшее содержание Y установлено в титаните (от 200 до 600 ppm) из эпидот-титанит-клинохлорового агрегата (Николае-Максимилиановская копь). Концентрация Y в титаните из других объектов находится в интервале от 10 до 100 ppm. Для большей части исследуемого титанита содержание Ba не превышает 10 ppm. Резкая вариация содержания Ba в титаните из хлорит-титанит-гранатовой ассоциации (Прасковье-Евгеньевская копь) может быть связана с его унаследованием от ранее образованных минералов протолита (например, K-Na полевых шпатов или слюд ряда флогопит-аннит).

Содержания Th и U в составе всех зерен титанита показывают слабую положительную корреляцию и, как правило, не превышают 2 ppm. Наибольшие, относительно других объектов, содержания этих элементов установлены для титанита из гранат-титанит-диопсидовой ассоциации из Ахматовской копи. Титанит из эпидот-титанит-гранатовой ассоциации из этой же копи отличается заметно меньшими содержаниями Th и U, что, вероятно, связано с вхождением этих элементов в эпидот. Титанит из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-

Максимилиановской копи характеризуется повышенным содержанием U при умеренном содержании Th.

Между содержанием Sr в титаните и амплитудой его Eu-аномалии проявлена слабовыраженная положительная корреляция, указывающая на изоморфное вхождение Sr и Eu в позицию Ca. Максимальным содержанием Sr, коррелирующим с наибольшей амплитудой положительной Eu-аномалии (Eu/Eu^* от 1.5 до 2.3), характеризуется титанит из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи. При этом концентрация Sr в титаните, в ассоциации с которым гранат встречается спорадически, преимущественно находится в интервале от 130 до 170 ppm, в то время как в титаните, в ассоциации с которым гранат преобладает, – от 100 до 120 ppm. Содержание Sr для большинства зерен титанита из кристаллических агрегатов, отобранных в Ахматовской и Николае-Максимилиановской копиях, в основном находится в интервале от 80 до 120 ppm, при Eu/Eu^* от 1.2 до 1.6.

Содержание REE в рассматриваемых кристаллах титанита также демонстрирует явное различие состава титанита из одной минералогической копи относительно состава титанита из других копей. Титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи отличается наибольшим обогащением REE – в среднем, суммарное содержание REE составляет (здесь и далее приведены медианы) 518 ppm, отношение $LREE/HREE$ – 11.7. При этом титанит из гранат-титанит-диопсидовой ассоциации характеризуется повышенным содержанием REE (сумма REE – 580 ppm, $LREE/HREE$ – 10.8), относительно титанита из эпидот-титанит-гранатовой ассоциации (сумма REE – 224 ppm, $LREE/HREE$ – 10.9). Спектры распределения REE для титанита из пород Ахматовской копи подобны друг другу и обладают выпуклой формой в области $LREE$ и вогнутой в области $HREE$ (рисунок 4.13). В целом, спектры REE сильно дифференцированы с преобладанием $LREE$ над $HREE$. Кроме того, на всех спектрах распределения REE рассмотренного титанита отмечается положительная Eu-аномалия, для которой Eu/Eu^* составляет 1.49, тогда как Ce-аномалия практически не проявлена (Ce/Ce^* равно 1.15).

Содержание REE в титаните из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи составляет 31,9 ppm, при отношении $LREE/HREE$ – 0,43. Характер спектров распределения REE, относительно титанита из других объектов, отличается наименьшей дифференциацией REE, резким положительным наклоном и выпуклым характером в области $HREE$. Для большинства зерен титанита установлена положительная Eu-аномалия (Eu/Eu^* составляет 1.40, кроме одного спектра со значением 0.73), и отсутствие Ce-аномалии (Ce/Ce^* – 0.95, кроме трех анализов, в которых Ce/Ce^* составляет 0.63, 0.67 и 0.23).

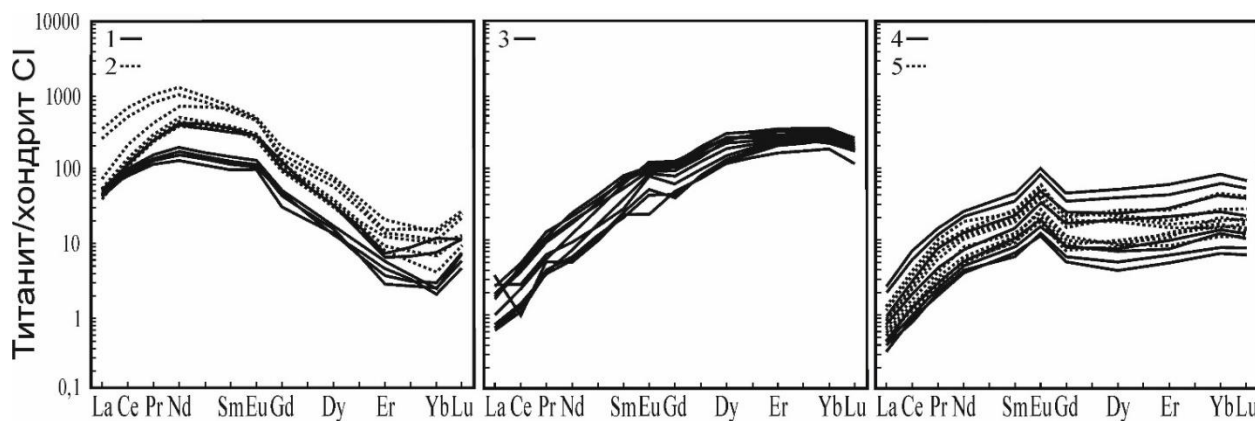


Рисунок 4.13 – Спектры распределения редкоземельных элементов в титаните из различных минеральных ассоциаций: 1 – эпидот-титанит-гранатовой (Ахматовская копь); 2 – гранат-титанит-диопсидовой (обр. 851/7, Ахматовская копь); 3 – эпидот-титанит-клинохлоровой (обр. 851/34, Николае-Максимилиановская копь); 4, 5 – хлорит-титанит-гранатовой (Прасковье-Евгеньевская копь): 4 – гранат в подчиненном количестве (обр. 854/42); 5 – гранат преобладает (обр. 851/44)

Для титанита из минеральных агрегатов, отобранных в Прасковье-Евгеньевской копи содержание REE – 133 ppm, LREE/HREE – 0.08. Отметим, что для титанита, в ассоциации с которым гранат преобладает, установлено повышенное содержание REE (сумма REE – 178 ppm, LREE/HREE – 0.05) при узком диапазоне спектров распределения REE. В то время как для титанита, в ассоциации с которым гранат имеет подчиненное значение, характерно пониженное содержание REE (сумма REE – 23.0 ppm, LREE/HREE – 0.48) при широком диапазоне спектров распределения REE. В общем, спектры распределения REE характеризуются схожим между собой конформным характером с выпуклой формой спектра в области LREE и сравнительно пологой формой в области HREE. При этом на всех спектрах распределения REE отмечается явная положительная Eu-аномалия (Eu/Eu^* составляет 2.01), Ce-аномалия отсутствует (Ce/Ce^* равно 1.09).

Обсуждение результатов. Важной особенностью рассматриваемого в работе титанита является его цвет – как правило, белый или бледно-бежевый с зеленоватыми оттенками. По всей видимости, такая окраска кристаллов обусловлена малым содержанием в составе элементов-примесей (например, Fe, V, Cr, Mn и др.). Кроме того, необходимо также отметить низкое содержание U (для большинства менее 1 ppm) в составе зерен титанита – с таковым содержанием U проведение геохронологических исследований U-Pb методом затруднительно.

Спектры распределения REE для титанита в пределах каждой минералогической копи в принципе соответствуют друг другу, что может свидетельствовать об общности условий их образования в пределах одного объекта, даже несмотря на отличающиеся минеральные ассоциации. Уровень содержания и характер распределения REE в изученных образцах типичен

для титанита, образованного в результате гидротермальных процессов [127, 140, 149]. Титанит, образованный в результате магматического или метаморфического процесса, характеризуется другими особенностями редкоэлементного состава [115, 136, 152].

Несмотря на это, уровень содержания REE и проявление дифференциации LREE относительно HREE может зависеть как от состава материнской породы, так и от последовательности кристаллизации титанита по сравнению с другими минералами [101]. Было продемонстрировано обеднение титанита LREE при кристаллизации совместно или после минералов-концентраторов LREE – например, эпидота или апатита, и наоборот, обеднение HREE при кристаллизации совместно или после минералов-концентраторов HREE – например, граната или циркона [150].

По всей видимости, особенности распределения REE в рассматриваемом титаните связаны с составом парагенетических минералов (рисунок 4.14). Так, титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи, находящийся в парагенезисе с минералом-концентратором HREE – гранатом, обогащен LREE и обеднен HREE. При этом общее содержание REE в титаните, который находится в парагенезисе с гранатом и с эпидотом, ниже, чем в титаните, который находится в парагенезисе только с гранатом. Это может быть обусловлено накоплением эпидотом REE. Титанит из минерального агрегата, отобранного в Николае-Максимилиановской копи, обеднен LREE и обогащен HREE и находится в парагенезисе с эпидотом (минералом-концентратором LREE) и хлоритом, который практически не накапливает в себе REE [169] и, следовательно, не оказывает своего влияния на распределение REE в титаните. В случае титанита, находящегося в парагенезисе с «инертным» относительно REE хлоритом и минералом-концентратором HREE гранатом (Прасковье-Евгеньевская копь) и при этом обедненного LREE и обогащенного HREE, это может быть объяснено влиянием состава протолита – габбро. Если титанит из минеральных агрегатов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей был образован гидротермальным путем в трещинах в породах контактово-метасоматического происхождения (в скарне и в хлоритовом сланце, соответственно), то титанит из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи был образован в трещине в магматической породе (габбро) и, вероятно, частично унаследовал распределение REE вмещающей породы или породообразующих для габбро минералов – например, плагиоклаза или пироксена.

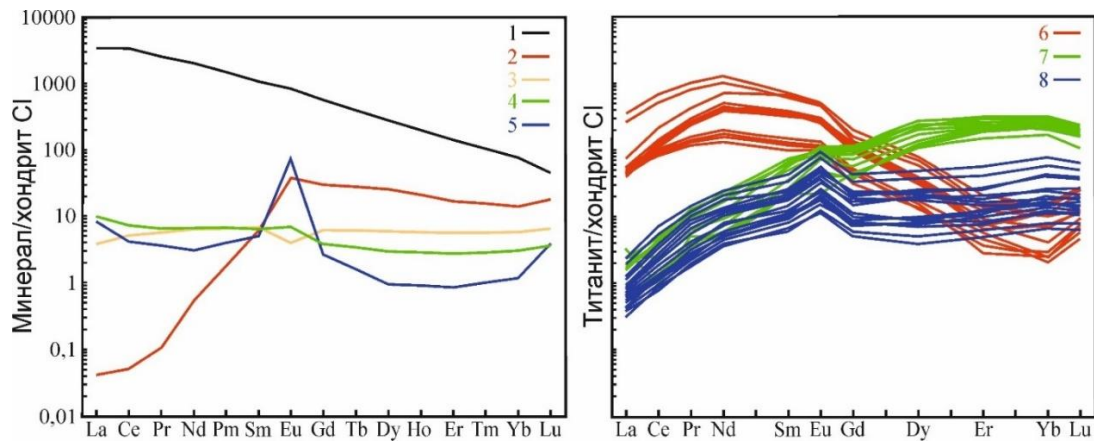


Рисунок 4.14 – Спектры распределения редкоземельных элементов для различных минералов: 1-5 – по усредненным данным из литературных источников: 1 – магматического титанита из пород щелочно-ультраосновных серий Кольской провинции [3], 2 – граната из скарновых минеральных ассоциаций Ахматовской копи [78], 3 – клинопироксена из метабазита (пояс Лимпопо, Южная Африка) [102], 4 – эпидота из скарнов месторождения Петровица (Болгария) [125], 5 – плагиоклазов из различных габброидов [36]; 6-8 – рассмотренного титанита в зависимости парагенетических и «материнских» минералов: 6 – с гранатом (Ахматовская копь), 7 – с эпидотом (Николае-Максимилиановская копь); 8 – по плагиоклазу и/или пироксену (Прасковье-Евгеньевская копь)

Во всех зерен титанита в разной степени проявлена Eu-аномалия, тогда как значимая Се-аномалия установлена в единичных анализах титанита из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации (Николае-Максимилиановская копь). Избыток Eu и, следовательно, положительная Eu-аномалия, при контактово-метасоматических и гидротермальных процессах может быть обусловлена наследованием Eu из плагиоклазов в случае развития по ним титанита [131, 140]. Следовательно, положительная Eu-аномалия в титаните из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи, возможно, унаследована от плагиоклазов из материнских габбро. Если отрицательная Се-аномалия для титанита отражает восстановительные условия, то слабая положительная Eu-аномалия при полном отсутствии Се-аномалии также может быть индикатором восстановительных условий.

Таким образом, минералого-геохимические исследования титанита из кристаллических агрегатов, отобранных в копиях Южного Урала, демонстрируют зависимость состава титанита от того, с какими минералами он находится в парагенезисе. Особенности распределения REE в титаните связаны с составом парагенетических минералов. Титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи, находящийся в парагенезисе с минералом-концентратором HREE – гранатом, обогащен LREE и обеднен HREE. Титанит из Николае-Максимилиановской копи обеднен LREE и обогащен HREE и находится в парагенезисе с эпидотом (минералом-концентратором LREE).

Титанит из Прасковье-Евгеньевская копи обеднен LREE и обогащен HREE по причине влияния материнской породы (габбро) или ее породообразующих минералов – плагиоклаза и пироксена.

4.4 Особенности состава везувиана

Ниже впервые рассмотрены особенности химического состава везувианов по редким и редкоземельным элементам из силикатно-карбонатных пород, отобранных в известных минеральных копиях: Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской и Шишимской. В этих копиях везувианы находятся в ассоциации с гранатом, титанитом, эпидотом, хлоритом, перовскитом и другими минералами.

Минералы группы везувиана широко распространены в породах контактово-метасоматического (скарнах и родингитах) и метаморфического (мраморах и известковых сланцах) генезиса. Везувианы обладают сложной структурой, упрощенная кристаллохимическая формула которых имеет следующий вид: $X_{19}Y_{13}Z_{18}T_{0-5}O_{68}W_{10}$ [123]. В позицию X изоморфно входят Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} , Fe^{2+} , REE^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} и Sb^{3+} , в Y – Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} ; в позиции Z находится Si^{4+} , который частично может быть замещен Al^{3+} ; в позицию T могут входить B^{3+} и Al^{3+} , тогда как в W – $(OH)^{-}$, F^{-} , Cl^{-} и O^{2-} [120, 123, 148]. Кроме того, согласно [166] и рекомендациям IMA (<https://mineralogy-ima.org>) для везувианов следует выделять SiO_4 и Si_2O_7 группы, в которых Si находится в тетраэдрической позиции и диортогруппе, соответственно.

Значительная часть отечественных публикаций рассматривает особенности структуры везувианов по результатам спектроскопических методов исследования [34, 62, 92]. Однако появление новых методов – локальных и изотопно-геохимических – при исследовании везувианов позволило получить новую петрогенетическую информацию [104, 119, 177] и датировать контактово-метасоматические и метаморфические процессы [165, 178, 182].

Характеристика образцов. Образцы, отобранные в пределах Зеленцовской копи (рисунок 4.15, а), представляют собой крупнокристаллические гранат-везувиан-кальцитовые породы, которые определены как гранат-везувиановый мрамор (кальцифир). Карбонаты обладают голубоватым оттенком и слагают большую часть породы. Везувианы травяно-зеленого цвета часто находятся в сростании с коричневато-черным гранатом андрадит-гроссулярового ряда, образуя как идиоморфные, так и гипидиоморфные кристаллы. Отдельные зерна везувианов достигают первых сантиметров.

Штуф 605/29 (Николае-Максимилиановская копь) представляет собой хлоритовый сланец, в котором в виде кальцит-силикатной жилы присутствуют кристаллы гранатов андрадит-гроссулярового ряда, везувиан и кальцит (рисунок 4.15, б). В зальбандах развита медово-коричневая гранатовая оторочка, которая сменяется к центру жилы зелеными с коричневатыми оттенками кристаллами везувиана. Гранат представлен зернами с комбинацией

тетрагонтриоктаэдрического и ромбододекаэдрического габитусов, везувиан – зернами бочонковидного облика с отчетливо проявленными гранями пирамид и пинакоида. Центральная часть жилы заполнена голубоватым кальцитом с характерными плоскостями спайности.

Образец 605/10 (Ахматовская копь) может быть определен как родингитоподобная порода (рисунок 4.15, в), так как везувиан находится в сростании с кристаллами хлорита (клинохлора) – на гранях минералов развиты индукционные штриховки, указывающие на их совместный рост. Клинохлор болотно-зеленого цвета слагает гиганточешуйчатые агрегаты из индивидов гексагональнопластинчатого или таблитчатого облика. Большая часть кристаллов везувиана обладает зеленым цветом с коричневатыми оттенками, при этом встречаются единичные зерна медово-коричневого цвета. Все кристаллы везувиана призматического облика с проявленными гранями пирамид.

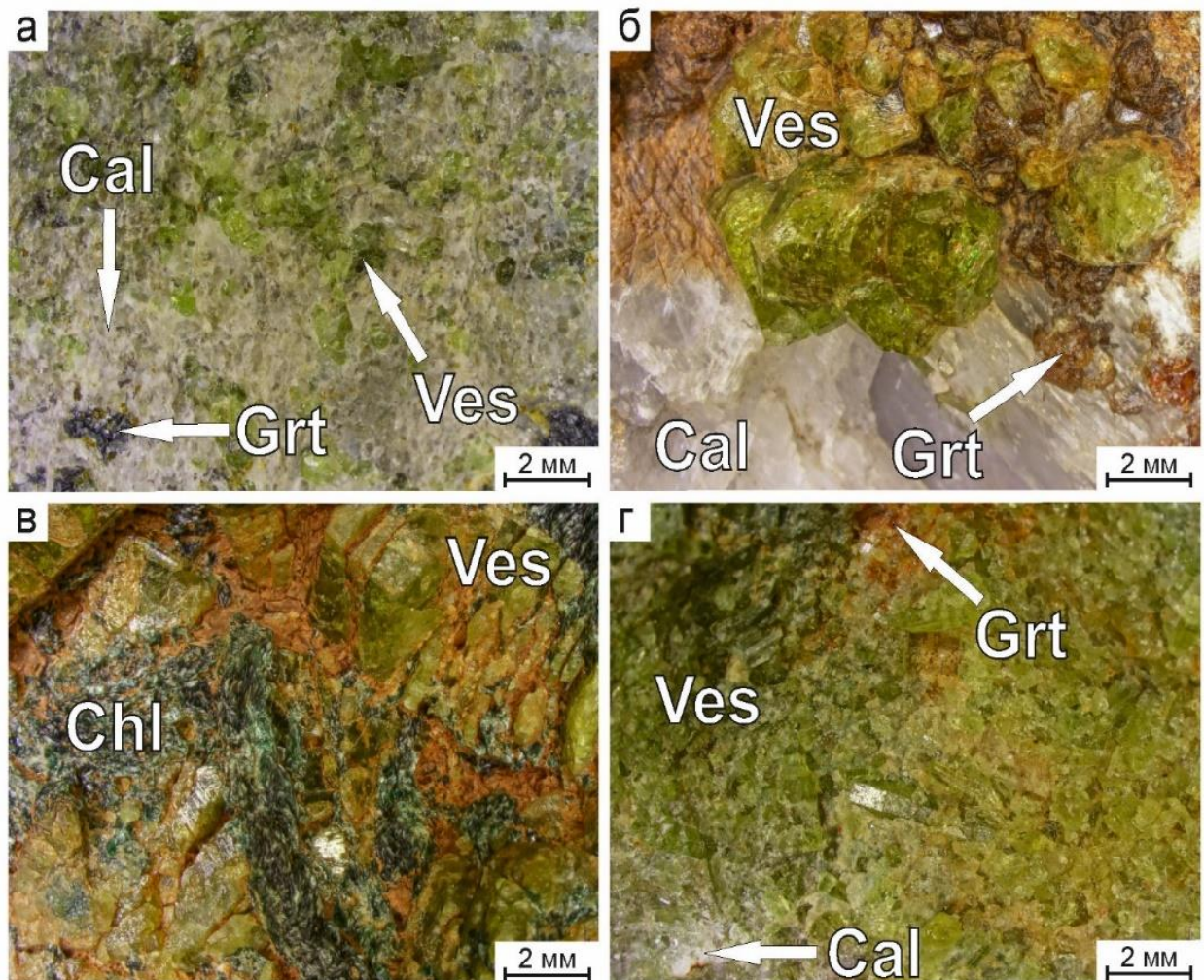


Рисунок 4.15 – Минералы группы везувиана в различных минеральных ассоциациях (копь): а – с гранатом и кальцитом (Зеленцовская); б – с гранатом и кальцитом (Николае-Максимилиановская); в – с клинохлором (Ахматовская); г – с кальцитом и гранатом (Шишимская)

Мелко-среднекристаллическая порода (ШК-43), отобранная в пределах Шишимской копи, (рисунок 4.15, г) преимущественно состоит из везувиана с гранатом и кальцитом и диагностирована как гранат-везувиановый скарн. МГВ обладают травяно-зеленым цветом и призматическим обликом, среди кристаллов которых спорадически развиты красновато-коричневые гранаты андрадит-гроссулярового ряда. Кальцит, как правило, встречается в виде сахаровидного агрегата голубоватого оттенка.

Характеристика состава везувиана по главным элементам.

В результате исследования в режиме композиционного контраста (BSE – обратно-отраженные электроны) для всех кристаллов установлено однородное строение (рисунок 4.16). Содержание главных, редких и редкоземельных элементов в зернах везувиана приведены в таблицах Е.1 и Е.2 (Приложение Е), кристаллохимические формулы – в таблице 4.3. Всего изучено 8 зерен везувиана.

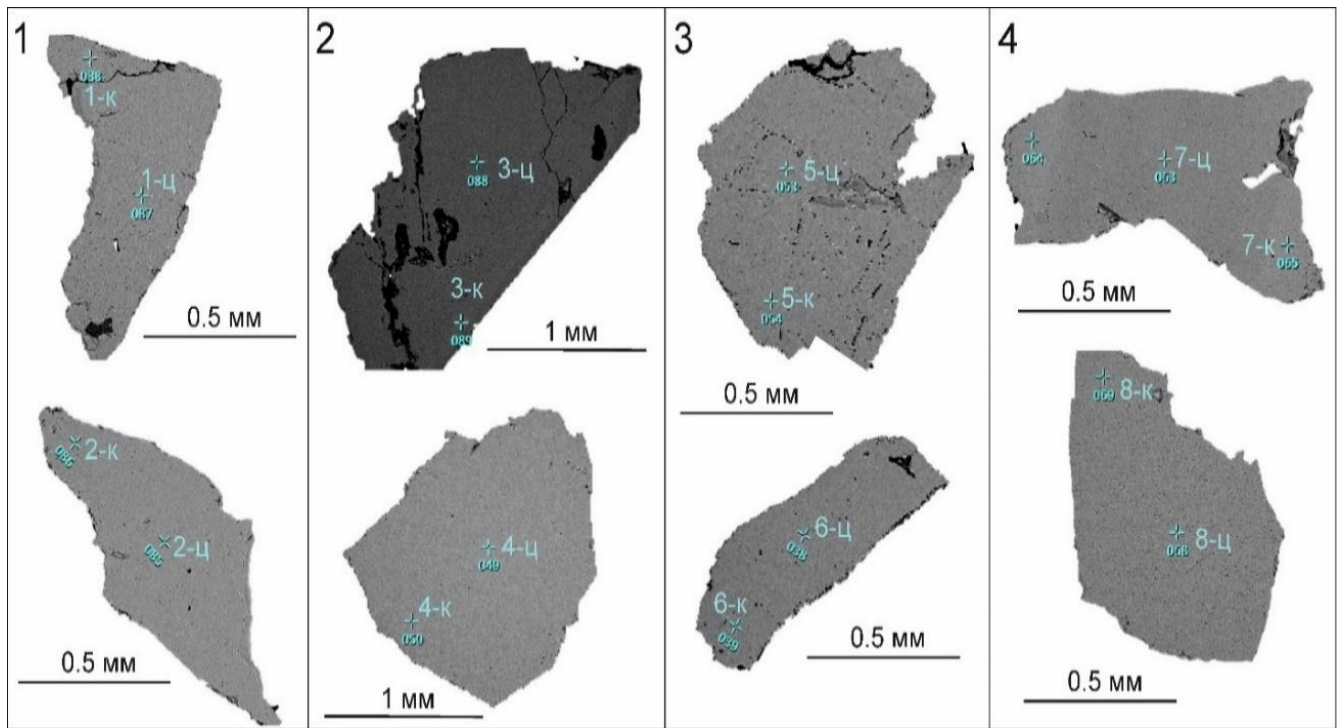


Рисунок 4.16 – Изображения зерен везувиана в обратно-отраженных электронах. Везувиан из пород (копь): 1 – гранат-везувианового мрамора (Зеленцовская); 2 – жилы в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская); 3 – родингитоподобной породы (Ахматовская); 4 – гранат-везувианового скарна (Шишимская)

Таблица 4.3 – Кристаллохимические формулы везувианов из пород минеральных копей Южного Урала

№ п.п.	Рассчитанные кристаллохимические формулы везувианов
1-ц	$\text{Ca}_{19.05}(\text{Al}_{7.22}\text{Fe}_{2.47}\text{Mg}_{2.18}\text{Ti}_{0.52}\text{Fe}_{0.42})_{12.81}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.01}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
1-к	$\text{Ca}_{19.16}(\text{Al}_{7.45}\text{Fe}_{2.53}\text{Mg}_{2.14}\text{Ti}_{0.59}\text{Fe}_{0.21})_{12.92}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
2-ц	$\text{Ca}_{18.89}(\text{Al}_{7.22}\text{Fe}_{2.30}\text{Mg}_{2.54}\text{Ti}_{0.54}\text{Fe}_{0.31})_{12.91}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.02}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
2-к	$\text{Ca}_{19.32}(\text{Al}_{7.03}\text{Fe}_{2.63}\text{Mg}_{2.13}\text{Ti}_{0.51}\text{Fe}_{0.23})_{12.52}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.02}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
3-ц	$\text{Ca}_{18.97}(\text{Al}_{7.40}\text{Fe}_{2.19}\text{Mg}_{2.67}\text{Ti}_{0.70}\text{Fe}_{0.25})_{13.21}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
3-к	$\text{Ca}_{18.97}(\text{Al}_{7.15}\text{Fe}_{2.58}\text{Mg}_{2.70}\text{Ti}_{0.42})_{12.85}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.02}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
4-ц	$\text{Ca}_{18.85}(\text{Al}_{8.72}\text{Mg}_{1.97}\text{Fe}_{1.63}\text{Ti}_{0.51}\text{Fe}_{0.44}\text{Mn}_{0.06})_{13.33}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.98}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
4-к	$\text{Ca}_{18.93}(\text{Al}_{8.43}\text{Mg}_{1.90}\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.58}\text{Fe}_{0.69})_{13.14}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
5-ц	$\text{Ca}_{19.16}(\text{Al}_{8.79}\text{Mg}_{1.90}\text{Fe}_{1.82}\text{Ti}_{0.53}\text{Fe}_{0.09})_{13.08}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.97}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
5-к	$\text{Ca}_{18.88}(\text{Al}_{8.74}\text{Mg}_{1.86}\text{Fe}_{1.06}\text{Fe}_{0.68}\text{Ti}_{0.53})_{12.86}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.03}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
6-ц	$\text{Ca}_{19.21}(\text{Al}_{7.46}\text{Mg}_{2.42}\text{Fe}_{2.26}\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.01})_{12.80}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
6-к	$\text{Ca}_{19.33}(\text{Al}_{7.24}\text{Mg}_{2.53}\text{Fe}_{2.38}\text{Ti}_{0.62})_{13.07}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
7-ц	$\text{Ca}_{19.00}(\text{Al}_{9.67}\text{Mg}_{1.79}\text{Fe}_{1.15}\text{Fe}_{0.30}\text{Ti}_{0.16})_{13.07}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
7-к	$\text{Ca}_{19.14}(\text{Al}_{10.19}\text{Fe}_{1.41}\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.69}\text{Ti}_{0.09}\text{Mn}_{0.04})_{13.25}[\text{Si}_{0.98}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.96}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
8-ц	$\text{Ca}_{19.26}(\text{Al}_{10.08}\text{Fe}_{1.39}\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.54}\text{Ti}_{0.06}\text{Mn}_{0.05})_{13.04}[\text{Si}_{0.98}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.97}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$
8-к	$\text{Ca}_{18.73}(\text{Al}_{10.33}\text{Fe}_{1.63}\text{Mg}_{0.69}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.08}\text{Mn}_{0.07})_{13.24}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$

Примечание к таблице: нумерация в таблице 4.3 соответствует аналитическим номерам в таблице Е.1 (Приложение Е).

Минеральный вид изученных кристаллов везувиана соответствует везувиану. При этом везувианы из пород Зеленцовской, Николае-Максимилиановской и Ахматовской копей являются Ti-содержащими разновидностями. Стоит отметить некоторые принципиальные отличия состава везувианов из силикатно-карбонатных пород, вскрытых минеральными копиями Южного Урала (рисунок 4.17): 1) везувиан силикатного мрамора Зеленцовской копи, относительно везувиана из других копей, обладает повышенным содержанием Fe; 2) от центральной к краевой части кристаллов везувиана из кальцит-силикатной жилы в хлоритовом сланце Николае-Максимилиановской копи происходит плавное понижение содержания Al и повышение содержания Fe; 3) везувианы из скарнов Шишимской копи выделяются среди остальных наибольшим содержанием Al и наименьшими концентрациями Mg и Ti, при этом от центральной к краевой части кристаллов везувиана происходит понижение содержания Mg и повышение содержания Al.

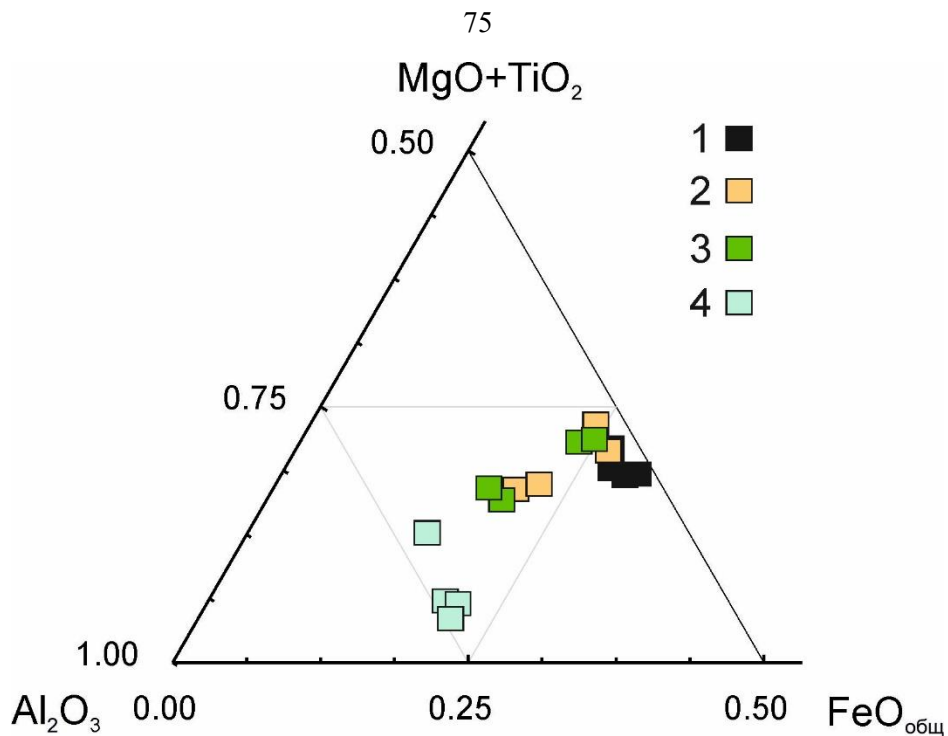


Рисунок 4.17 – Треугольная диаграмма состава везувианов в различных минеральных ассоциациях (копь): 1 – с гранатом и кальцитом (Зеленцовская); 2 – с гранатом и кальцитом (Николае-Максимилиановская); 3 – с клинохлором (Ахматовская); 4 – с кальцитом и гранатом (Шишимская)

Характеристика состава везувианов по редким элементам. Везувиан из силикатного срамора (Зеленцовская копь), относительно везувиана из других пород, отличается наибольшими концентрациями V, Cr, Y, Zr, Th и Sn, при наименьших концентрациях Mn, Ni, Zn (рисунок 4.18). Примечательно, что от центра к периферии этих кристаллов содержание Y уменьшается, а V, Cr, Ni и Zn – увеличивается. Везувиан из кальцит-силикатной жилы в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь), среди всех рассматриваемых везувианов, обладает максимальной концентрацией U и минимальной – Th. При этом в направлении от центра к краю зерен содержания Ti и Sn уменьшаются, а V, Zr, Nb и Zn – увеличиваются. Везувиан из родингитоподобных пород (парагенезис с клинохлором, Ахматовская копь) характеризуется наибольшими содержаниями Mn, Ni, Zn, Sr и Nb, при этом содержания Ti, Cr, Ni, Sr, Y и U понижается от центра этих зерен с увеличением концентрации V к их периферии. Везувиан из гранат-везувианового скарна (Шишимская копь) обладает минимальными содержаниями Cr, V, Sr, Sn, Y, Zr, Nb и Ti, при этом от центра к краю кристаллов которых содержания Zr и U уменьшаются, а V и Th – увеличиваются.

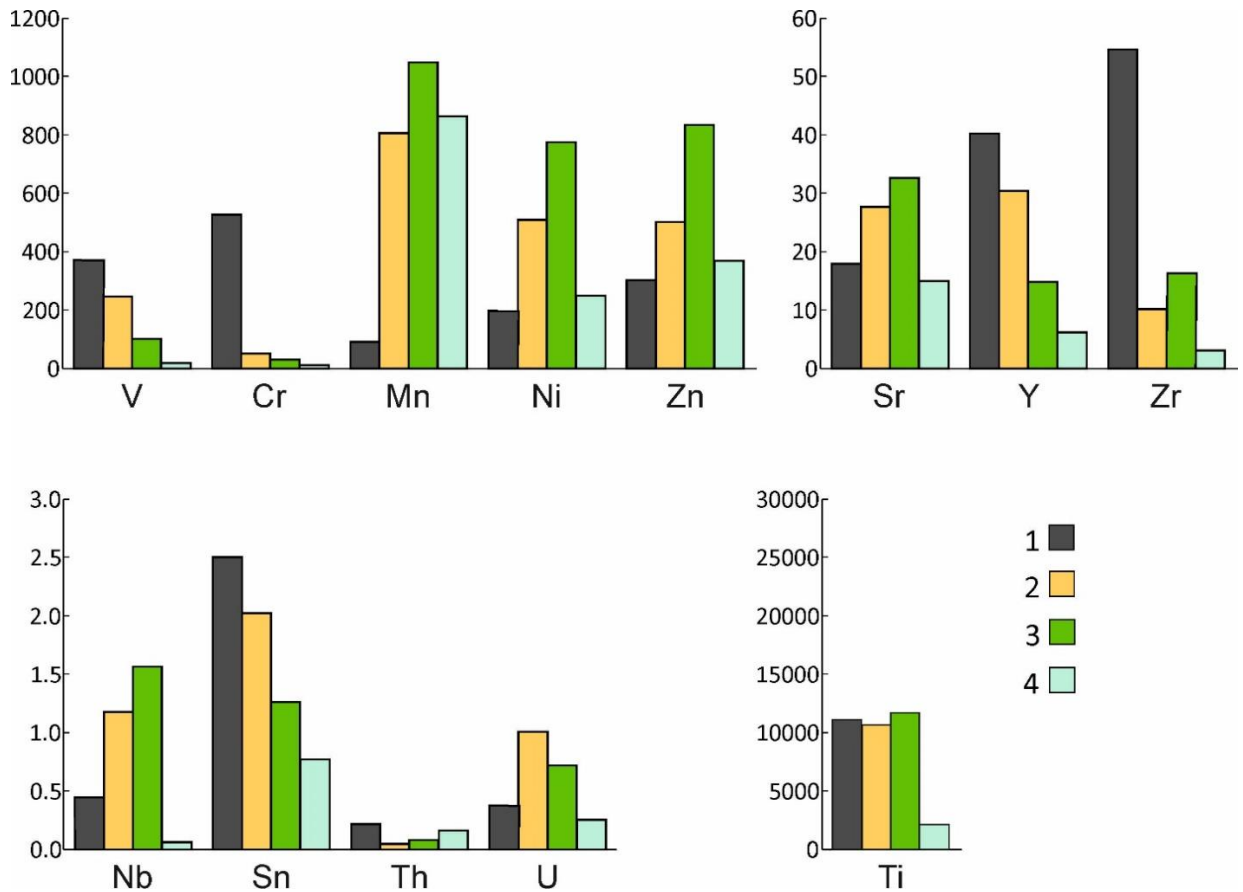


Рисунок 4.18 – Медианное содержание (ppm) редких элементов и летучих компонентов в везувиане различных минеральных ассоциаций (порода, копь): 1 – с гранатом и кальцитом (гранат-везувиановый мрамор, Зеленцовская); 2 – с гранатом и кальцитом (гранат-везувиан-кальцитовая жила на хлоритовом сланце, Николае-Максимилиановская); 3 – с клинохлором (родингит, Ахматовская); 4 – с кальцитом и гранатом (гранат-везувиановый скарн, Шишимская)

Установлены положительные тренды состава везувианов в координатах соотношения таких редких элементов, как: Ni и Zn, Cr и V, Ti и Mn, Y и Sn, Zr и Nb, Sr и U (рисунок 4.19). Везувианы из кальцит-силикатной жилы в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь) и родингитоподобной породы (Ахматовская копь) характеризуются повышенными концентрациями Ni и Zn, а везувианы из силикатного мрамора (Зеленцовская копь) и скарна (Шишимская копь) – пониженными. Большинство везувианов содержат примерно одинаковое количество Ti – около 10000 ppm, однако везувианы из скарнов характеризуются наименьшим содержанием этого элемента (около 3000 ppm). Аналогичная тенденция наблюдается и по содержанию Mn, концентрация которого для большинства зерен везувианов составляет около 1000 ppm, однако в везувианах из силикатного мрамора содержание этого элемента на порядок ниже (100 ppm).

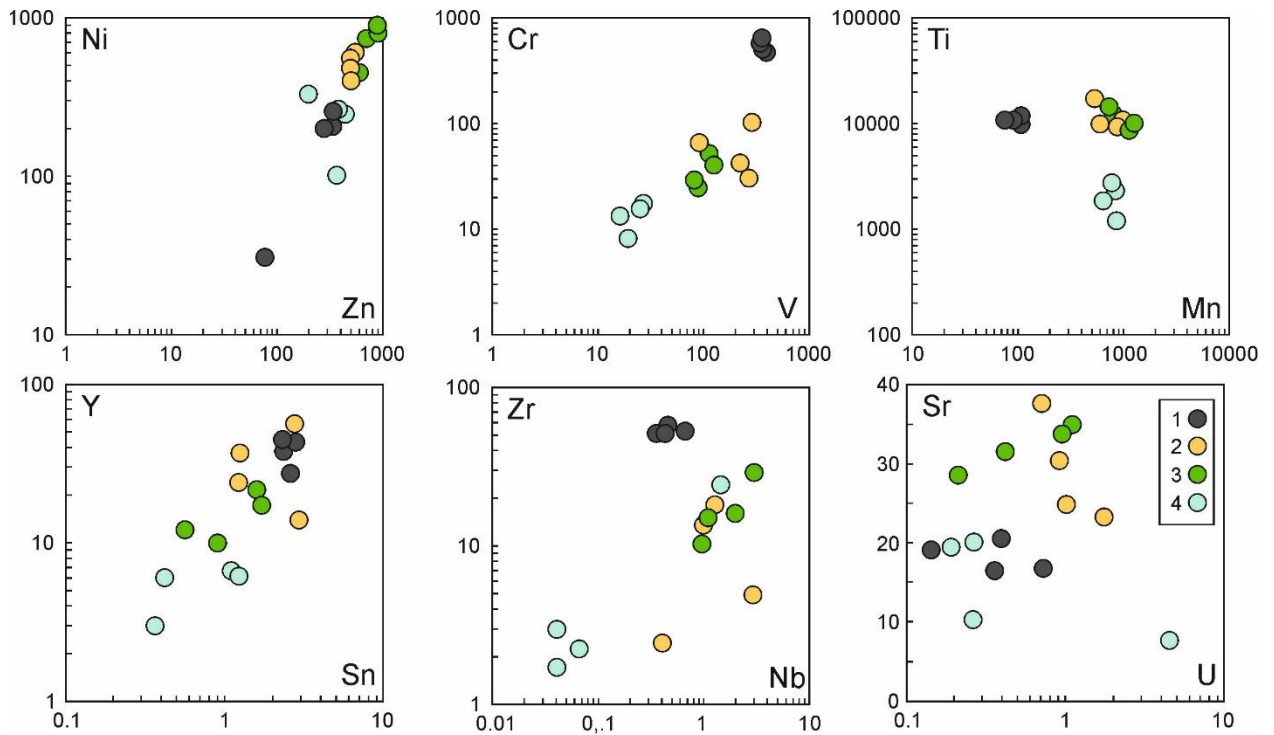


Рисунок 4.19 – Бинарные диаграммы содержания элементов-примесей в везувиане из различных минеральных ассоциаций (порода, копь): 1 – с гранатом и кальцитом (силикатный мрамор, Зеленцовская); 2 – с гранатом и кальцитом (кальцит-силикатная жила в хлоритовом сланце, Николае-Максимилиановская); 3 – с клинохлором (родингитоподобная порода, Ахматовская); 4 – с кальцитом и гранатом (скарн, Шишимская)

Везувианы из кальцит-силикатной жилы в хлоритовом сланце и родингите обладают промежуточными и сопоставимыми между собой значениями по содержанию Cr и V, при наибольших у везувианов из силикатного мрамора и наименьших – из скарнов. Близкий по характеру тренд установлен для Y и Sn, однако содержание этих элементов в везувианах отличны между собой: содержание Y и Sn выше в везувианах из кальцит-силикатной жилы, чем из родингитоподобной породы. Стоит также отметить, что везувианы из кальцит-силикатной жилы в хлоритовом сланце и родингитоподобной породы, в сравнении с везувианом из силикатного мрамора и скарнов, обладают повышенным содержанием Sr и U.

Характеристика состава везувианов по редкоземельным элементам. Медианное содержание REE в везувиане из силикатного мрамора (Зеленцовская копь) составляет 50.5 ppm (минимальное – 26.8 ppm, максимальное – 58.11 ppm). Центральные части кристаллов, в сравнении с краевыми, более обогащены REE. Отношение LREE/HREE – 0.95. Спектры распределения REE выположенные с незначительно выпуклой формой в области LREE (рисунок 4.20, а). На спектрах проявлены редуцированная положительная Ce-аномалия ($Ce/Ce^* = 1.14$, здесь и далее приведены медианные значения) и хорошо проявленная положительная Eu-аномалия ($Eu/Eu^* = 1.67$ – для большинства точек; $Eu/Eu^* = 0.77$ – для единичного анализа).

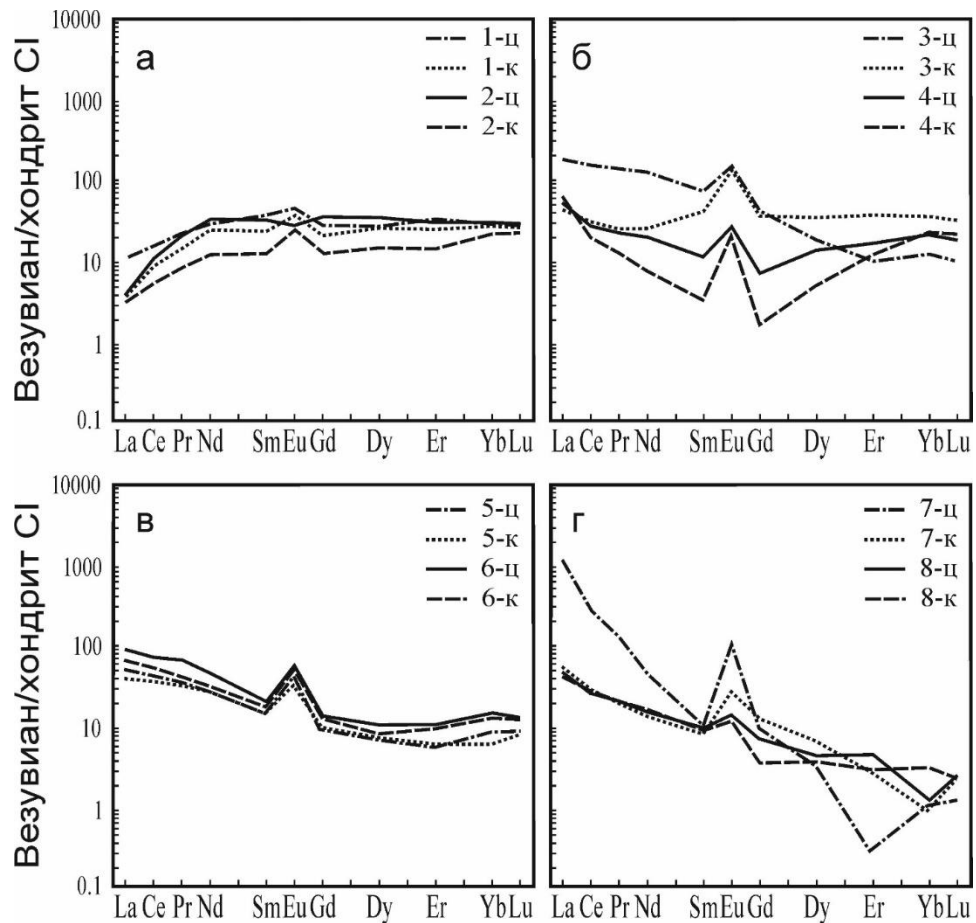


Рисунок 4.20 – Спектры распределения редкоземельных элементов везувиана в различных минеральных ассоциациях (порода, копь): а – с гранатом и кальцитом (гранат-везувиановый мрамор, Зеленцовская); б – с гранатом и кальцитом (гранат-везувиан кальцитовая жила на хлоритовом сланце, Николае-Максимилиановская); в – с клинохлором (родингит, Ахматовская); г – с кальцитом и гранатом (гранат-везувиановый скарн, Шишимская)

Для везувиана из кальцит-силикатной жилы в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь) медианное содержание REE составляет 69.1 ppm, при минимальном и максимальном значениях – 40.9 и 244 ppm, соответственно. Суммарное содержание REE преобладает в центральных частях кристаллов везувиана. Положительное значение отношения LREE/HREE (3.88) свидетельствует о преобладании содержания LREE над содержанием HREE. Большинство спектров распределения REE значительно дифференцированы и характеризуются встречным наклоном спектров HREE к LREE, образуя профиль «крылья птицы», со слабым общим отрицательным наклоном (рисунок 4.20, б). Се-аномалия ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.84$) на спектрах не проявлена, тогда как Eu-аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.96$) значима и имеет положительный знак.

Везувиан из родингитоподобной породы (Ахматовская копь) отличается максимальным медианным содержанием REE – 77.7 ppm (минимальное – 59.5 ppm, максимальное – 114.8 ppm). Отношение LREE/HREE (8.63) свидетельствует о фракционировании REE с преобладанием LREE над HREE. При этом спектры распределения REE конформны друг другу, обладают

отрицательным наклоном с прогибом в области HREE (рисунок 4.20, в). На всех спектрах отмечается положительная Eu-аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 3.54$), Ce-аномалия отсутствует ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.01$).

Для везувиана из скарна (Шишимская копь) медианное содержание REE составляет 43.8 ppm, при минимальном и максимальном значениях – 39.3 и 510 ppm, соответственно. Содержание REE отличается наибольшим фракционированием LREE над HREE (рисунок 4.20, г), отношение LREE/HREE (11.8). Спектры распределения REE обладают отрицательным наклоном и характеризуются положительной Eu-аномалией ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.22$) и слабой отрицательной Ce-аномалией ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.86$).

Обсуждение результатов. Везувианы из силикатного мрамора (Зеленцовская копь), расположенной в массиве кусинско-копанских габброидов, наиболее контрастно отличаются от везувианов из других объектов уровнем содержания редких и редкоземельных элементов. Они наиболее железистые, значительно обогащены V, Cr, Y, Zr, Th и Sn. Сопоставимое содержание V ранее было получено для гранатов из этих же пород, однако концентрация Cr в гранатах на порядок ниже, а Y и Zr – в несколько раз выше [78]. При этом спектры распределения REE везувиана и граната имеют схожую конфигурацию, что свидетельствует об одинаковых условиях их образования [66]. Содержание Cr, Y, Zr и Th в везувианах сравнимо с концентрацией этих элементов в габбро Копанского массива кусинско-копанского комплекса [133]. Стоит также отметить, что содержание V в габбро в несколько раз выше, чем в везувиане из силикатного мрамора. Вероятнее всего, что на распределение редких и редкоземельных элементов в везувианах повлияли как парагенетические минералы (например, гранат), так и вмещающие породы (габброиды).

Несмотря на различия состава везувианов из кальцит-силикатной жилы (Николае-Максимилиановская копь), родингитоподобной породы (Ахматовская копь) и скарна (Шишимская копь), характер спектров распределения REE также указывает на их образование при схожих условиях [66]. Спектры распределения REE рассматриваемых везувианов близки к таковым для везувианов из родингитов и для габбро Копанского массива кусинско-копанского интрузивного комплекса (рисунок 4.21). Однако спектры распределения REE для везувианов из родингитов обладают, как правило, либо выположенным характером спектров, либо незначительным положительным наклоном [15, 104], а спектры распределения REE для габбро обладают слабой положительной Eu-аномалией. Характер наклона спектров распределения REE может нести информацию о кислотно-щелочной среде при образовании минералов [129, 130]. Отрицательный наклон спектров распределения REE, установленный для изученных везувианов, может быть либо индикатором щелочной среды при их образовании, либо результатом наследования REE от интрузии.

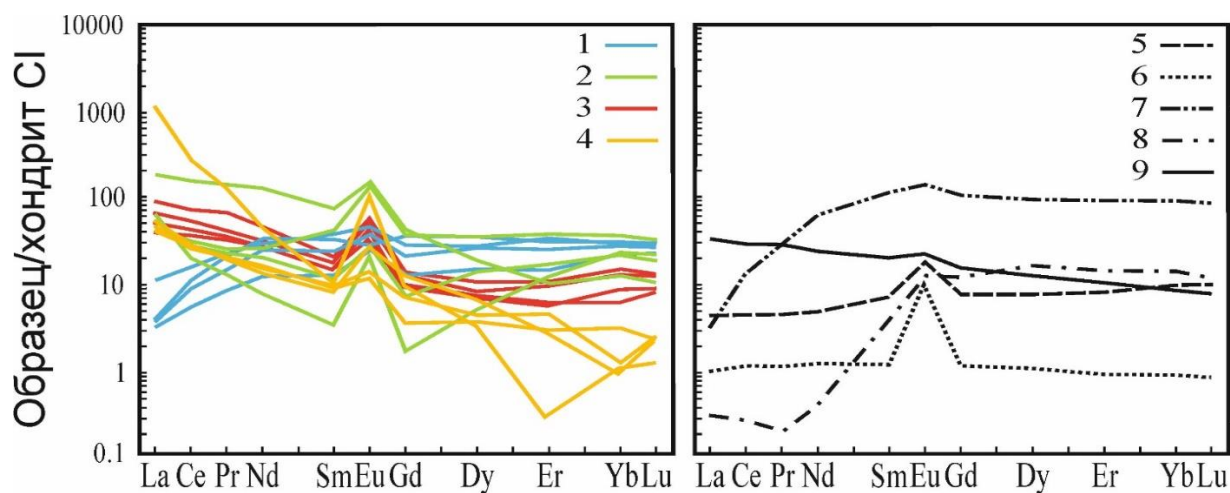


Рисунок 4.21 – Спектры распределения редкоземельных элементов: 1–4 – для рассматриваемых везувианов из (копь): 1 – гранат-везувианового мрамора (Зеленцовская); 2 – гранат-везувиан-кальцитовой жилы на хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская); 3 – родингита (Ахматовская); 4 – гранат-везувианового скарна (Шишимская); 5–6 – для везувиана из родингитов: 5 – Западные Карпаты, Словакия [104]; 6 – Баженовского офиолитового комплекса Среднего Урала, Россия [15]; 7–8 – для граната из [78]: 7 – гранат-везувианового мрамора Зеленцовской копи; 8 – пироксен-гранатового скарна Николае-Максимилиановской копи; 9 – для габбро Копанского массива кусинско-копанского интрузивного комплекса [133]

Известно, что состав породообразующих и акцессорных минералов и характер спектров распределения REE в них отражают информацию об условиях образования и минеральном парагенезисе [127, 131]. Везувиан, образованный в кальцит-силикатной жиле после кристаллизации граната, содержит минимальное количество кремнезема и кальция, обладает максимальной концентрацией U, спектры распределения REE в нем значительно дифференцированы и характеризуются встречным наклоном. Везувиан из родингитоподобной породы парагенен с хлоритом, который практически не накапливает в себе редкие и редкоземельные элементы [169], поэтому везувиан, напротив, обогащен Mn, Ni, Zn, Sr и Nb. Везувиан из скарна находится в парагенезисе с гранатом, поэтому он обогащен глиноземом и обеднен магнием и транзитными элементами.

Примечательно, что на всех спектрах распределения REE для рассматриваемых везувианов в разной степени проявлена положительная Eu-аномалия, тогда как Ce-аномалия отсутствует. Положительная Eu-аномалия при контактовом метасоматозе или гидротермальном процессе может быть обусловлена наследованием Eu из минералов вмещающей породы [127, 131]. Таким образом, выраженная положительная Eu-аномалия, установленная для всех кристаллов везувиана, обусловлена унаследованием Eu из пород рамы – габброидов кусинско-копанского комплекса, а ее амплитуда – возможно, отражение интенсивности влияния вмещающих пород и/или индикатор «удаленности» от магматического источника.

Содержание редких и редкоземельных элементов в рассмотренных везувианах демонстрируют взаимосвязь с содержанием этих элементов в парагенных минералах и вмещающих габброидах. Это предполагает, что изученные везувианы образованы в результате процессов контактового метасоматоза, а особенности их состава зависят от минерального парагенезиса и пород рамы – габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса.

4.5 Выводы по главе 4

Особенности состава силикатно-карбонатных пород (силикатных мраморов), а также характер распределения REE для них резко отличны от аналогичных данных по карбонатитам, поэтому магматическое (карбонатитовое) происхождение изучаемых пород маловероятно. Проявленные в некоторых пробах отрицательные Ce- и Eu аномалии, характерные для карбонатных пород саткинской свиты, могут являться «артефактами», указывающими на их первичное осадочное происхождение. Перераспределение REE в силикатных мраморах обусловлено воздействием пород рамы (кусинско-копанского интрузивного комплекса) на карбонатные породы в результате контактового метасоматоза.

Изученные гранаты из минеральных копей Южного Урала, по сравнению с гранатами из карбонатитовых комплексов содержат меньшее количество несовместимых элементов и содержат существенно большее количество этих же элементов по сравнению с эталонными скарнами других регионов. Тем не менее, обогащение исследованных гранатов Ti, Fe, Cr, Mg, Al, REE и рядом несовместимых элементов (U, V, Hf, Y, Nb, Zr и Ba), может быть обусловлено привнесом в систему этих элементов в ходе контактового метасоматоза. Источником этих редких и редкоземельных элементов в гранатах также могли послужить интрузивные образования кусинско-копанского комплекса, поэтому исследованные гранаты обогащены Eu и характеризуются положительной Eu-аномалией.

Минералого-геохимические исследования титанита из кристаллических агрегатов, отобранных в минеральных копиях Южного Урала, демонстрируют зависимость редкоэлементного состава титанита от минералов, с которыми он находится в парагенезисе: титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи, находящийся в парагенезисе с минералом-концентратором HREE – гранатом, обогащен LREE и обеднен HREE; титанит из Николае-Максимилиановской копи обеднен LREE и обогащен HREE и находится в парагенезисе с эпидотом (минералом-концентратором LREE); титанит из Прасковье-Евгеньевская копи обеднен LREE и обогащен HREE по причине влияния материнской породы (габбро) или ее породообразующих минералов – плагиоклаза и пироксена. Кроме того, во всех изученных зернах титанита в разной степени проявлена положительная Eu-аномалия. Перераспределение REE между минералами в парагенезисе, а также избыток Eu свидетельствуют о контактово-метасоматической (гидротермальной) природе титанита.

Минералого-геохимическое исследование везувиана из минеральных агрегатов, отобранных в минеральных копиях Южного Урала, также демонстрируют взаимосвязь с содержанием этих элементов в парагенных минералах и вмещающих габброидах: везувиан из силикатных мраморов образовался одновременно с гранатом, поэтому они значительно обогащены Fe, V, Cr, Y, Zr, Th и Sn, а спектры распределения REE для них близки друг другу; везувиан, который кристаллизовался внутри кальцит-силикатных жил в хлоритовых сланцах после граната обогащен U, спектры распределения REE в этих везувианах значительно дифференцированы, что объясняется выносом несовместимых элементов в ходе контактового метасоматоза; везувиан из родингитоподобных пород образовался в парагенезисе с хлоритом, поэтому обогащен Ni, Zn, Sr и Nb, а спектры распределения REE для него конформны друг другу, что говорит об установившемся геохимическом равновесии в породе; везувиан из скарнов, находящийся в парагенезисе с гранатом, значительно обогащен Al и LREE, обеднен V, Cr, Ni, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Sn и Ti, что отражает процессы гидротермальной переработки. Примечательно, что на всех спектрах распределения REE для рассматриваемых везувианов в разной степени проявлена положительная Eu-аномалия, которая обусловлена унаследованием Eu из пород рамы – габброидов кусинско-копанского комплекса.

Таким образом, **Распределение высокозарядных элементов (U, Zr, Hf, Nb, Ta, Y и REE) в гранатах и везувиане из силикатных мраморов, гранатах, титаните и везувиане из скарнов и титаните и везувиане из родингитоподобных пород зависит от состава парагенных минералов. Обогащение перечисленных минералов Ti, Cr и V, и проявление в них положительной Eu-аномалии обусловлено наследованием химических элементов из пород кусинско-копанского интрузивного комплекса.**

ГЛАВА 5 ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ЭТАПЫ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТНО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Для изотопно-геохимического изучения силикатно-карбонатных пород из собранной коллекции выбраны эталонные образцы, которые наиболее полно отражают вариации состава пород и их структуры. В основу исследования вошли карбонаты из крупно-среднекристаллических массивных силикатно-карбонатных (мраморов), неравномернокристаллических пятнистых карбонатно-силикатных (силикатных мраморов) и жильных кальцит-силикатных пород.

5.1 Минералогия карбонатов силикатно-карбонатных пород

Характеристика образцов. На рисунке 5.1 приведены фотографии силикатно-карбонатных пород.

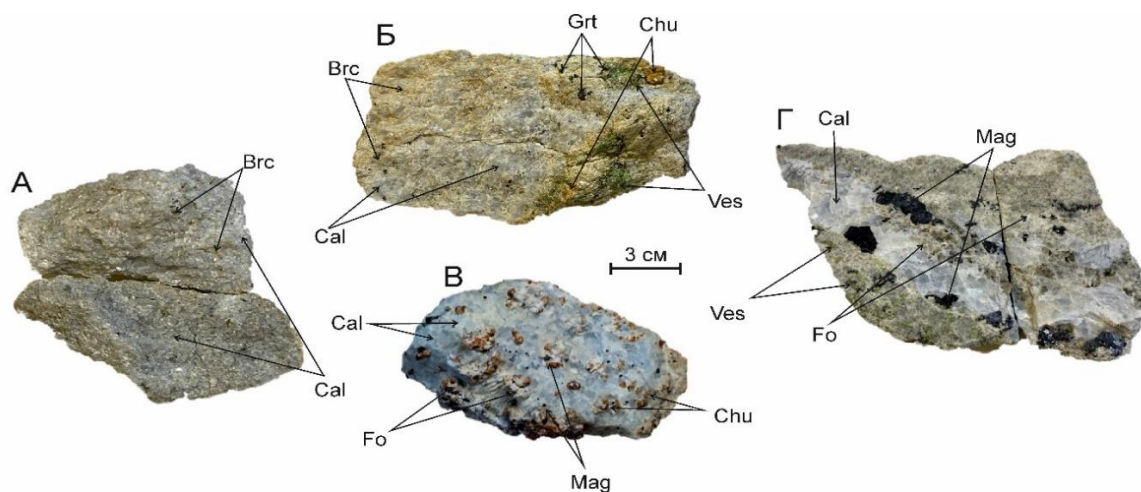


Рисунок 5.1 – Фотографии образцов, отобранных в Зеленцовской копи: а – равномернозернистый бруситовый мрамор; б – переход равномернозернистого брусит-хлорит-клиногумитового мрамора в пятнистый неравномернозернистый гранат-клиногумит-везувиановый мрамор; в – форстерит-клиногумитовый мрамор; г – гранат-везувиан-оливиновый мрамор с кальцитовым прожилком и магнетитом на зальбандах

Крупно-среднекристаллические массивные силикатно-карбонатные породы состоят более чем на 90 % из карбонатов. Цвет карбонатов варьирует от молочно-белого до голубовато-белого. До 10 % от объема рассматриваемых пород приходится на различные силикаты (например, хлорит, оливин и др.) или оксиды (например, магнетит, ильменит и др.).

Неравномернокристаллические пятнистые карбонатно-силикатные породы (силикатные мраморы) состоят на 30–90 % из карбонатов, 70–20 % из силикатов и порядка 10 % из оксидов, сульфидов и минералов других классов. Цвет карбонатов в этих породах наиболее вариативен: молочно-белый, голубовато-белый, серовато-белый, бежевато-белый и зеленовато-белый. Для рассматриваемых пород наиболее распространенными силикатами являются гранаты, оливин,

везувиан, клиногумит, хлорит, титанит и др. Кроме того, в этих породах встречаются шпинель, перовскит, магнетит, брусит, людвигит и другие минералы.

Жильные кальцит-силикатные породы являются секущими по отношению к равномерно- и неравномернозернистым силикатно-карбонатным породам и представлены как исключительно карбонатными или силикатными минералами, так и их совокупностью. К этому типу пород отнесены жильные тела, которые, как правило, развиты в трещинах горных пород. Цвет карбонатов в этих породах голубовато- или зеленовато-белый. Наиболее распространенными минералами в этих породах являются гранат, везувиан, эпидот, хлорит, титанит, перовскит, магнетит и другие.

Минералогическая характеристика карбонатов. Карбонатная составляющая силикатно-карбонатных пород для большинства исследуемых образцов представлена кальцитом с небольшой примесью доломита, для остальных – доломитом с примесью кальцита (таблица 5.1). Таблица 5.1 – Результаты рентгенодифракционного исследования карбонатной составляющей силикатно-карбонатных пород.

№ п.п.	Копь	Описание	Состав немагнитной карбонатной фракции (отн.%)
1	Ахматовская	р/з с-к	dol (80) + cal (20) + следы chl
2		ж	cal
3	Зеленцовская	ж	cal + следы chl
4		н/з к-с	cal + следы dol + brc
5		н/з к-с	cal + следы dol + brc
6		ж	cal + следы brs
7		р/з с-к	cal
8		р/з с-к	cal
9	Прасковье-Евгеньевская	р/з с-к	dol (95) + cal (5) + следы chl
10		р/з с-к	dol + следы brc + cal
11		ж	cal
12		н/з к-с	cal + следы dol
13	Перовскитовая	р/з с-к	dol (60) + cal (40)
14		р/з с-к	dol + следы cl + brc
15		н/з к-с	cal (85) + dol (15) + следы chl + brc
16		ж	cal
17		н/з к-с	cal + следы chl + brc
18	Шишимская	р/з с-к	cal + следы brc и chl
19		н/з к-с	cal
20		ж	cal + следы dol + brs и chl

Примечание к таблице: 1) здесь: с-к – силикатно-карбонатная порода, к-с – карбонатно-силикатная порода, ж – жильная кальцит-силикатная порода; 2) сокращения: р/з – равномернозернистый; н/з – неравномернозернистый; сл. – следовые количества (<5 % по данным РФА).

Карбонаты равномернозернистых силикатно-карбонатных пород, как правило, являются доломитом, реже кальцитом. Карбонаты неравномернозернистых силикатно-карбонатных и жильных карбонатно-силикатных пород сложены кальцитом, редко кальцитом с примесью доломита. Наиболее распространенными механическими примесями, присутствующими в карбонатах, выступают хлорит и брусит, с которыми, вероятно, связана различная окраска карбонатов.

5.2 Химическая и Sr-изотопная характеристика карбонатов силикатно-карбонатных пород

Особенности состава карбонатов силикатно-карбонатных пород. В таблице 5.2 приведены содержания Ca и Mg – в мас. %, Mn, Fe и Sr – в ppm. Кроме того, в таблице 5.2 приводятся результаты измерения изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Нумерация (№ п.п) в таблице 5.2 соответствует нумерации в таблице 5.1.

Таблица 5.2 – Содержание химических элементов и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ отношение для карбонатной составляющей силикатно-карбонатных пород

№ п.п	Ca	Mg	Mn	Fe	Sr	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1	27.7	9.58	460	1900	130	0.35	3.5	14.6	0.7059
2	36.9	0.20	253	916	121	0.01	2.1	7.6	0.7052
3	37.3	2.10	56	312	84	0.06	0.7	3.7	0.7047
4	30.1	7.20	59	401	72	0.24	0.8	5.6	0.7047
5	37.1	5.11	57	540	130	0.14	0.4	4.2	0.7048
6	37.0	1.90	49	371	78	0.05	0.6	4.8	0.7056
7	40.8	2.05	74	430	105	0.05	0.7	4.1	0.7045
8	42.3	1.47	54	300	120	0.03	0.5	2.5	0.7047
9	22.7	12.4	480	1005	82	0.54	5.9	12.3	0.7080
10	22.9	12.2	145	780	40	0.53	3.6	19.5	0.7084
11	38.2	0.20	64	243	55	0.01	1.2	4.4	0.7049
12	43.3	1.39	220	850	200	0.03	1.1	4.3	0.7062
13	26.8	12.3	300	2600	69	0.46	4.3	37.7	0.7074
14	27.2	15.6	210	2200	105	0.57	2.0	21.0	0.7104
15	42.1	2.78	190	750	200	0.07	1.0	3.8	0.7089
16	41.8	0.35	210	170	97	0.01	2.2	1.8	0.7069
17	27.4	4.61	500	3300	67	0.17	7.5	49.3	0.7088
18	39.8	0.60	136	509	80	0.02	1.7	6.4	0.7053
19	43.3	0.40	130	120	160	0.01	0.8	0.8	0.7058
20	38.7	0.80	240	595	63	0.02	3.8	9.4	0.7047

В кальците содержание Ca находится в диапазоне от 27.4 до 43.3 мас. %, Mg – от 0.20 до 7.20 мас. %. В доломите содержание Ca находится в пределах от 22.7 до 27.7 мас. %, Mg – от 9.58 до 15.6 мас. %. Концентрация Mn в кальците варьирует от 54 до 500 ppm, Fe – от 120 до 3300 ppm, Sr – от 55 до 200 ppm. Содержание Mn в доломите изменяется от 145 до 480 ppm, Fe – от 1005 до 2600 ppm, Sr – от 40 до 130 ppm.

Карбонаты равномернозернистых силикатно-карбонатных пород характеризуются широкой вариативностью значений отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Mn/Sr и Fe/Sr – 0.7045–0.7104, 0.5–5.9 и 2.5–37.7. Для карбонатов силикатно-карбонатных пород, представленных кальцитом (три пробы), отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Mn/Sr и Fe/Sr низкие – 0.7045–0.7053 (медиана 0.7047) 0.5–1.7 (медиана 0.7) и 2.5–6.4 (медиана 4.1) соответственно. Карбонаты силикатно-карбонатных пород, сложенных доломитом (три пробы), характеризуются высокими значениями $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Mn/Sr и Fe/Sr – 0.7080–0.710 (медиана 0.7084), 2.0–5.9 (медиана 3.6) и 12.3–21 (медиана 19.5). Карбонаты силикатно-карбонатных пород, выполненные смесью кальцита и доломита (две пробы), по сравнению с мономинеральными, обладают, как правило, промежуточными значениями отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Mn/Sr и Fe/Sr – 0.7059–0.7074, 3.5–4.3 и 14.6–37.7 соответственно.

Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, для карбонатной части неравномернозернистых силикатно-карбонатных пород (шесть проб), сложенной кальцитом, вариативно и находится в пределах от 0.7047 до 0.7089 (медиана 0.706). При этом значения отношений Mn/Sr и Fe/Sr для большинства карбонатов из этих пород отличаются незначительной вариацией – от 0.4 до 7.5 (медиана 0.9) и от 0.8 до 49.3 (медиана 4.3) соответственно.

Карбонаты из жильных кальцит-силикатных пород (шесть проб), представленные кальцитом, характеризуются низкой вариацией отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – 0.7047–0.7069 (медиана 0.7051). Значения отношений Mn/Sr и Fe/Sr для рассматриваемых карбонатов находятся в диапазоне от 0.6 до 3.8 (медиана 1.7) и от 1.8 до 9.4 (медиана 4.6) соответственно.

Обсуждение результатов. Примечательно, что в пределах каждого геологического объекта (минеральной копи) отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатной составляющей неравномернозернистых силикатно-карбонатных пород характерно увеличение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в сравнении с таковыми значениями для равномернозернистых силикатно-карбонатных пород. При этом для карбонатов из жильных карбонатно-силикатных пород характерно понижение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в сравнении с вмещающими их равномерно- и неравномернозернистых силикатно-карбонатных пород. Вариации отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ зависят от содержания в изучаемом веществе радиогенного ^{87}Sr [12, 29, 31, 32]. Увеличение содержания ^{87}Sr и, следовательно, увеличение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для исследуемых карбонатов может быть связано как с его привнесом в результате контактово-метасоматической реакции с породами рамы (например, массивами кусинско-копанского комплекса), так и с изначально высоким количеством силикатного компонента в породе. Соответственно, уменьшение содержания ^{87}Sr и, следовательно, уменьшение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатов связано с его выносом в результате контактового метасоматоза.

Повышенные содержания Mn (например, 500 ppm) и Fe (например, 3300 ppm) в карбонатах, и как следствие, значения отношений Mn/Sr (7.5) и Fe/Sr (49.3) для них, могут быть

обусловлены частичным растворением брусита или хлорита. Однако геохимическая характеристика (отношений Mn/Sr и Fe/Sr) большинства изученных карбонатов из силикатно-карбонатных и жильных карбонатно-силикатных пород близка к геохимическим характеристикам неметаморфизованных осадочных карбонатных пород, а также к аналогичным характеристикам мраморов, которые сохранили свои Rb-Sr системы неизменными. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в таких карбонатах и мраморах могут быть источником информации о формировании протолита карбонатных пород [12, 29, 31, 32].

Для установления природы силикатно-карбонатных пород произведен сравнительный анализ содержания и изотопного состава Sr, а также отношений Mn/Sr и Fe/Sr, с опубликованными данными для вмещающих их пород – отложений саткинской свиты (рисунок 5.2). Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в толщах саткинской свиты отличается широкой вариативностью содержаний. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для известняков казымовской пачки саткинской свиты находится в пределах от 0.7046 до 0.7050, а для доломитов карагайской пачки – от 0.7068 до 0.7213 [31, 33]. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатов всех изученных пород в Зеленцовской копи составляет 0.7047–0.7056 и близко к таковым значениям для карбонатов из всех изученных пород в Шишимской (0.7047–0.7058) и Ахматовской (0.7052–0.7059) копиях. Полученные значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для исследуемых карбонатов сопоставимы с отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7046–0.7050) для известняков казымовской пачки верхнесаткинской подсвиты саткинской свиты [31]. Отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатов всех изученных пород в Перовскитовой копи составляет 0.7074–0.7104 и близко к таковым значениям для карбонатов из большинства изученных пород в Прасковье-Евгеньевской (0.7062–0.7084) копи. Полученные значения соотносятся с измеренным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7068–0.7213) для доломитов карагайской пачки верхнесаткинской подсвиты саткинской свиты [31].

В целом, содержание Sr для всех изученных карбонатов составляет 55–200 ppm, при значениях отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для них – 0.7045–0.7104. Настоящие результаты по содержанию и изотопному составу Sr, сопоставлены с аналогичными опубликованными данными для габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса и различных карбонатитовых массивов (рисунок 5.3).

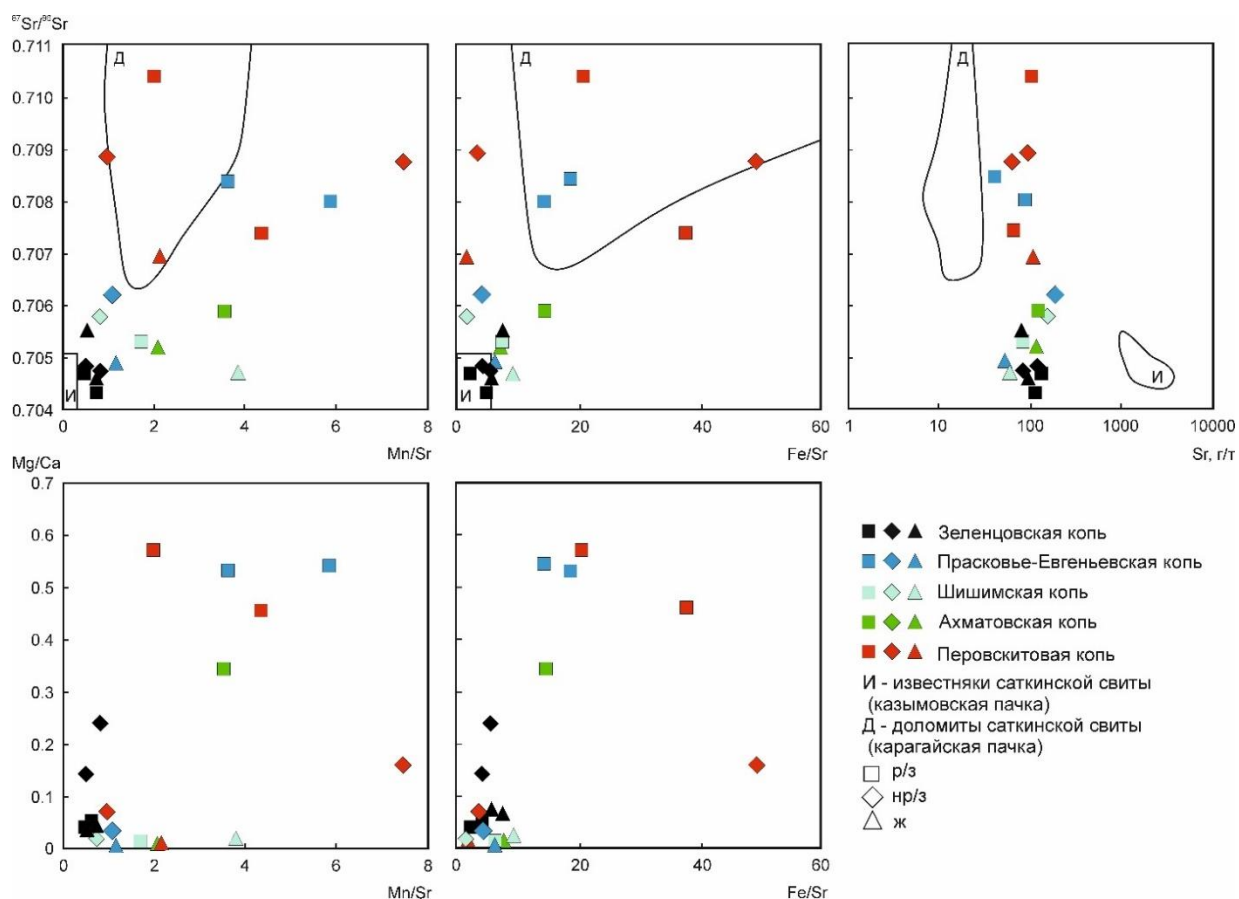


Рисунок 5.2 – Бинарные диаграммы зависимости отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и Mg/Ca от отношений Mn/Sr и Fe/Sr и содержания Sr для карбонатов из силикатно-карбонатных пород. На диаграмму вынесены поля с аналогичными данными для известняков казымовской и доломитов карагайской пачек саткинской свиты из работы [31, 33]

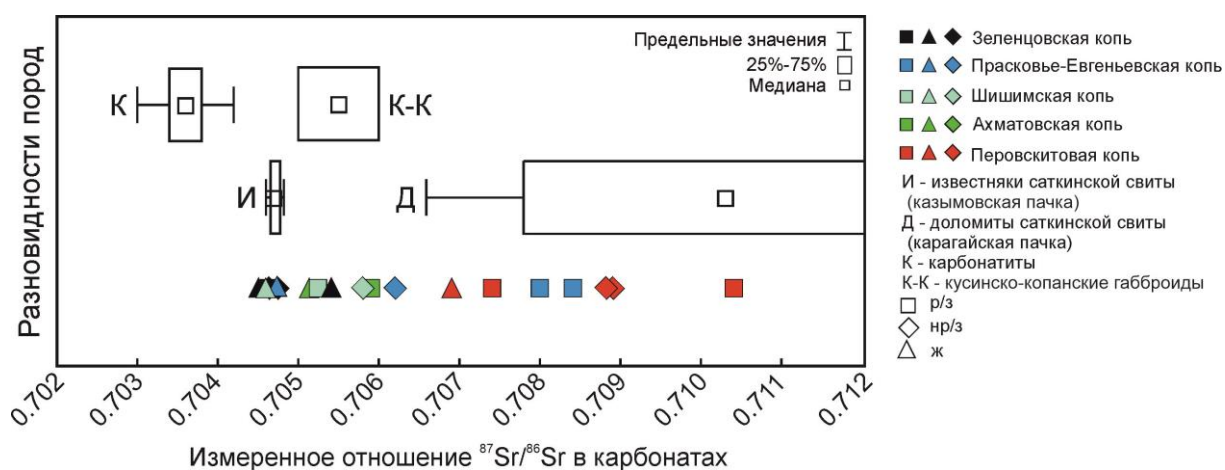


Рисунок 5.3 – Измеренное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в различных породах: 1–3 – для изучаемых кальцитов из: 1 – равномернозернистых пород, 2 – неравномернозернистых пород, 3 – жил/прожилков; 4–7 – данные из литературных источников: 4 – карбонатитов [2, 20, 41, 44, 45], 5 – габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса [87, 88, 94], 6–7 – осадочных пород саткинской свиты (пачки) [31, 33]: 6 – известняки (казымовская), 7 – доломиты (карагайская)

Значение отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса составляет 0.705–0.706 и отвечает «коровым» изотопным меткам [87, 88, 94], указывающим на кристаллизацию интрузива в промежуточных магматических камерах. Измеренные значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатов из разновозрастных карбонатитовых массивов находятся довольно в узких пределах 0.7030–0.7042 [2, 20, 41, 44, 45] при медианном значении 0.7036 и соответствуют «мантийным» изотопным меткам. Для карбонатов из карбонатитов Вишневогорского массива (Южный Урал) отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляет 0.7035–0.7036 при содержании Sr 1800–22000 ppm, а для Четласского комплекса (Средний Тиман) – 0.7030–0.7037 при Sr 1063–7043 ppm [41, 44].

Анализ содержания Mn и Fe в карбонатах из карбонатитов Ильмено-Вишневогорского (0.19–0.38 и 1.15–5.45 мас. %) комплекса, в сравнении с изученными, отличается повышенным содержанием этих элементов [41, 44, 45]. Содержание Mn и Fe в карбонатах из карбонатитов Ковдорского комплекса (Кольский полуостров) составляет 0.05–0.15 и 0.64–6.61 мас. %, что также отлично от полученных данных [93]. Отдельно, стоит рассмотреть особенности состава карбонатов из карбонатитов комплекса «Алей» («Aley») в Канаде, данные по которым отличаются широкой вариативностью. Содержание Mg, Mn и Sr в карбонатах соответствует 707–98765, 2086–13511 и 1694–10767 ppm [106]. Рассмотренные данные демонстрируют значительное обогащение карбонатов из карбонатитов Mg, Fe, Mn и Sr, что резко отлично от аналогичных данных, полученных для карбонатов из силикатно-карбонатных пород южно-уральских минеральных копей.

В совокупности полученных данных, карбонатитовая гипотеза образования для силикатно-карбонатных пород представляется маловероятной. Источником карбонатного вещества для рассмотренных силикатно-карбонатных пород, расположенных в габброидах кусинско-копанского комплекса, послужили перекристаллизованные фрагменты раннерифейских известняков саткинской свиты, которые прорывает интрузия.

Кальцит-силикатные жилы и прожилки, секущие силикатно-карбонатные породы, образованы в результате наложенных событий и, хотя они отражают Sr-изотопную характеристику силикатных мраморов, не имеют прямого генетического отношения к ним.

5.3 U-Pb возраст гранатов и этапы образования силикатно-карбонатных пород.

С целью установления генетической и временной связи между силикатно-карбонатными породами и секущими их кальцит-силикатными жилами проведено U-Pb (ID-TIMS) геохронологические исследования гранатов из силикатно-карбонатных пород (силикатных мраморов) Перовскитовой копи и кальцит-силикатных жильных тел Ахматовской и Перовскитовой копей.

Характеристика образцов. Для U-Pb геохронологического исследования гранатов из силикатно-карбонатных пород был выбран отобранный в Перовскитовой копи образец – контакт силикатного мрамора и хлорит-кальцитовый жилы. Силикатный мрамор, послуживший основой для выделения монофракции граната для U-Pb датирования, обладает среднезернистой структурой и состоит преимущественно из серо-голубоватой кальцитовой массы, в которой распространены минералы группы оливина (форстерит или монтчеллит), граната (андрадит-шорломит-моримотоитовый ряд), хлорита и гумита (клиногумит или гидроксилклиногумит). В зоне контакта распространена хлорит-гумитовая минерализация. Жильная часть выполнена крупнокристаллическим серовато-голубым кальцитом, темно-зеленым среднечешуйчатым хлоритом (вероятно, клинохлором) призматического облика и среднекристаллическим темно-серым магнетитом.

Для U-Pb геохронологического исследования гранатов из кальцит-силикатных жильных тел выбраны образцы кальцит-силикатных жильных пород из Ахматовской и Перовскитовой копей. В жильной породе из Ахматовской копи гранат находится в ассоциации с кальцитом, хлоритом, перовскитом и клинопироксеном, а в Перовскитовой копи – с кальцитом, везувианом и хлоритом. Породы кальцит-силикатных жил определены как родингиты.

U-Pb возраст гранатов. Выполнено пять анализов для гранатов из силикатно-карбонатных пород (силикатных мраморов), отобранных в Перовскитовой копи. Содержание Pb в гранате находится в пределах от 1.6 до 2.1 ppm, содержание U – от 21.7 до 28.5 ppm. Высокие изотопные отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (от 1055 до 6500) отражают низкое содержание обыкновенного Pb. Отношение Th/U меньше единицы (таблица Ж.1, приложение Ж), вычисленное по отношению $(^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{\text{рад}}$ с учётом возраста, указывает на отсутствие в гранате включений других минералов.

Фигуративные точки гранатов образуют на диаграмме с конкордией компактный субконкордантный кластер (рисунок 5.4), через который проведена дискордия (СКВО = 1.8). Нижнее пересечение дискордии с конкордией (16 ± 320 млн лет) является условно нулевым. Верхнее пересечение имеет возрастную отметку 504.1 ± 4.3 млн лет, которую можно рассматривать как время кристаллизации гранатов и, следовательно, образования силикатных мраморов в пределах Перовскитовой копи.

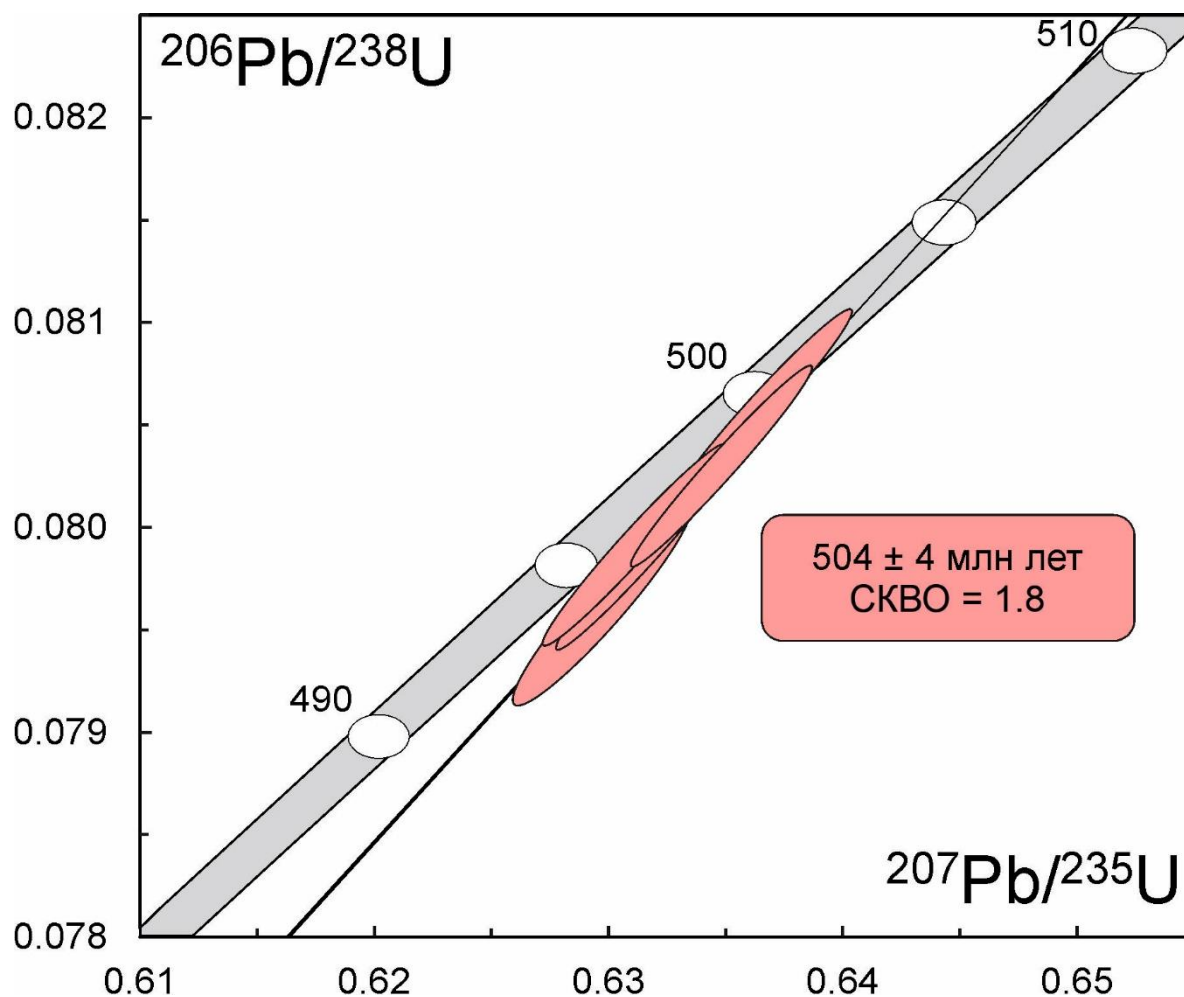


Рисунок 5.4 – Диаграмма с конкордией для гранатов из силикатных мраморов Перовскитовой копи

Выполнено по два анализа для гранатов из кальцит-силикатных жил Ахматовской и Перовскитовой копей. Содержание урана в гранате из кальцит-силикатных жил Ахматовской копи составляет 2.21 и 2.61 ppm, а гранат из жил Перовскитовой копи характеризуется значительно более высоким содержанием урана (до 48 ppm) и низкой долей обыкновенного свинца ($Pb_{sc}/Pb_t = 0.21-0.26$) – таблица Ж.2, приложение Ж. Гранат из жил Ахматовской копи характеризуется конкордантным возрастом 319 ± 1 млн. лет (СКВО=0.08), совпадающим со средней величиной его возраста ($^{206}Pb/^{238}U$) 319 ± 1 млн лет (СКВО=1.7). Точка изотопного состава граната из кальцит-силикатных жил Перовскитовой копи располагается на конкордии, величина конкордантного возраста составляет 320 ± 1 млн лет (СКВО = 1.00) и совпадает со значением возраста ($^{206}Pb/^{238}U$) 320 ± 1 млн лет (СКВО=0.78). Рассчитанный конкордантный U-Pb возраст граната из Перовскитовой копи совпадает с результатами для граната из Ахматовской копи (рисунок 5.5), что может свидетельствовать об их образовании в результате одного и того же геологического процесса.

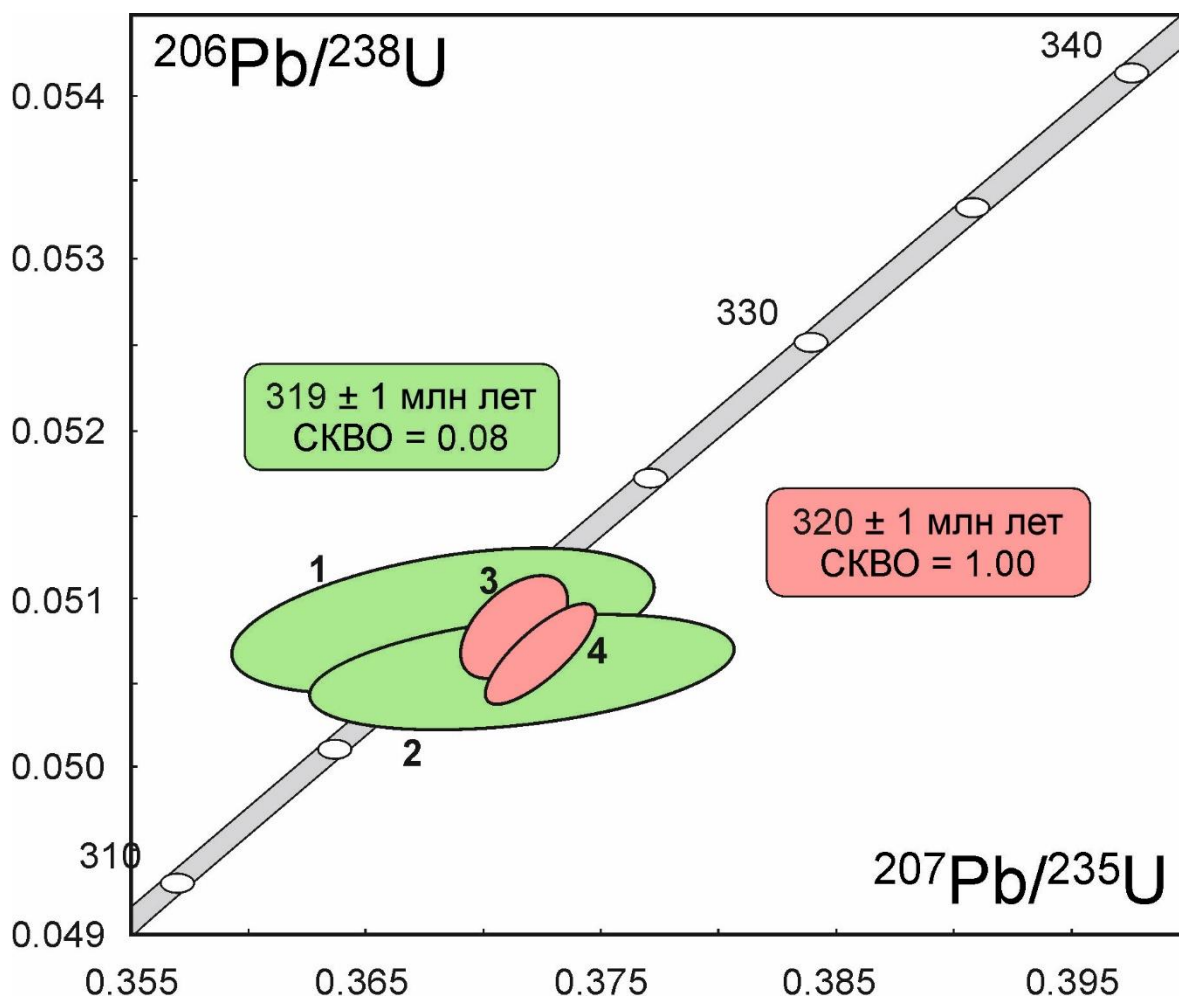


Рисунок 5.5 – Диаграмма с конкордией для гранатов из кальцит-силикатных жил Перовскитовой и Ахматовской копей. Номера точек соответствуют порядковым номерам в Таблице Ж.2

(Приложение Ж)

Обсуждение результатов. Возраст гранатов из силикатных мраморов Перовскитовой копи (504.1 ± 4.3 млн лет) сопоставим с определениями возраста U-Pb методом (497–532 млн лет) для перовскита из этих же пород [80]. Однако возрастные оценки (около 500 млн лет) для граната и перовскита из силикатных мраморов значительно отличаются от возраста вмещающих карбонатных пород саткинской свиты, который оценивается в 1550 ± 30 млн лет [31, 64]. Возраст кусинско-копанского интрузивного комплекса, прорывающего толщи саткинской свиты, оценивается в интервале 1390–1350 млн лет [87]. Фиксируемые значительные отличия возраста интрузива и пород рамы от возраста силикатно-карбонатных пород противоречат представлению об образовании последних в результате локального метаморфизма (контактового метасоматоза), синхронного с внедрением габброидов или гранитоидов кусинско-копанского комплекса, но не исключают влияние наложенного контактового метасоматоза, связанного с поздними эндогенными процессами, проявленными на западном склоне Южного Урала.

Полученные оценки U-Pb возраста гранатов из кальцит-силикатных жил, секущих силикатно-карбонатных породы и кусинско-копанские габброиды в пределах Ахматовской и

Перовскитовой копей, составляют 320 млн лет, что значительно моложе возраста ранее описанных гранатов (504.1 ± 4.3 млн лет) и перовскита (532–497 млн лет) из вмещающих силикатно-карбонатных пород [163]. Следует отметить, что близкие оценки возраста (317–320 млн лет) получены для хлорит-карбонатных пород в зоне тектонического меланжа Карабашского гипребазитового массива [86]. Этот возраст соответствует постколлизийному этапу эволюции Уральского подвижного пояса, сопровождавшемуся масштабными складчато-надвиговыми деформациями после причленения Магнитогорской островной дуги – 335–285 млн лет назад [59, 61, 84].

Стоит отметить, что гранаты, образованные в кальцит-силикатных жилах из Ахматовской и Перовскитовой копях, вероятно, являются самым поздним этапом образования силикатных минералов. В случае одноактного образования силикатных мраморов и кальцит-силикатных жил в результате контактового метасоматоза, синхронного с внедрением габброидов кусинско-копанского комплекса в карбонаты саткинской свиты, возраст гранатов должен быть рифейский. Следовательно, докембрийские возрасты интрузива и карбонатных пород рамы противоречат тому, что большинство силикатных минералов в зоне контакта образованы синхронно внедрению кусинско-копанских габброидов. Как следствие, не стоит исключать из рассмотрения наложенный метасоматоз, который был связан с раннепалеозойским низкоградным метаморфизмом на Южном Урале [8]. Именно с этим процессом связано образование (или преобразование) граната и перовскита в силикатно-карбонатных породах Перовскитовой копи в раннем палеозое.

Различия в возрасте жильных кальцит-силикатных тел и вмещающих их силикатных мраморов стали следствием нескольких этапов минералообразования в результате наложенной гидротермальной переработки (метасоматоза). Полученные значения U-Pb возраста гранатов из силикатно-карбонатных пород и кальцит-силикатных жил отражают многостадийность в образовании силикатно-карбонатных пород в зоне контакта кусинско-копанского интрузива и карбонатов саткинской свиты (рисунок 5.6). В среднем рифее после внедрения кусинско-копанских габброидов в карбонатные толщи на контактах интрузии с осадочными породами образовались скарны. В раннем палеозое в ходе регионального метаморфизма по ранее образованным скарнам и карбонатным породам сформировались родингитоподобные породы и силикатные мраморы. На заключительном этапе образовались кальцит-силикатные жилы в трещинах, возникших в результате складчато-надвиговых деформаций в позднем палеозое.

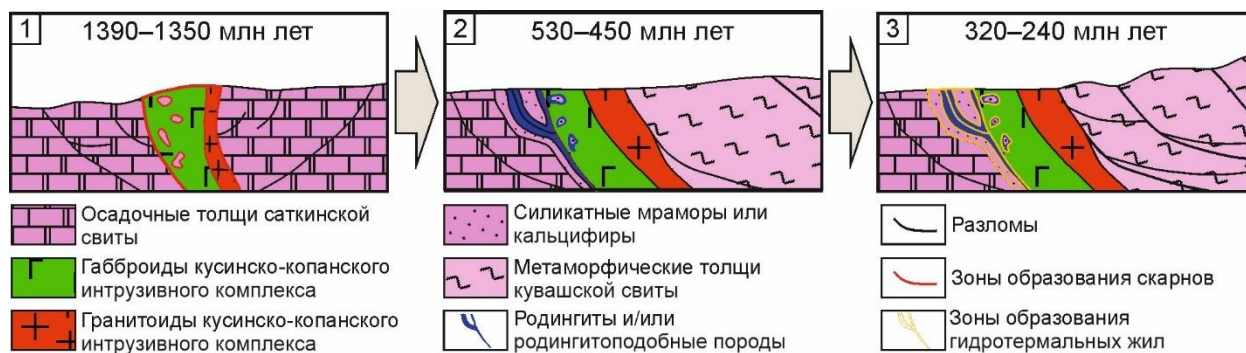


Рисунок 5.6 – Этапы образования силикатно-карбонатных пород

5.3 Выводы по главе 5

Карбонатная составляющая силикатно-карбонатных пород (силикатных мраморов) для большинства исследуемых образцов представлена кальцитом с небольшой примесью доломита, для остальных – доломитом с примесью кальцита. В результате анализа содержаний Ca, Mg, Fe, Mn и Sr в карбонатах рассматриваемых силикатно-карбонатных пород установлено, что содержания Mg, Mn и Sr в исследуемых карбонатах значительно ниже, чем в карбонатах из карбонатитов. Полученные значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатов силикатно-карбонатных пород, в сравнении с аналогичными данными для карбонатов из карбонатитов, значительно выше, в результате чего карбонатитовая гипотеза образования для силикатно-карбонатных пород представляется маловероятной. Значения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для карбонатов силикатно-карбонатных пород соотносятся с измеренным отношением $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7068–0.7213) для доломитов и известняков саткинской свиты.

Таким образом, **низкие содержания Mn, Fe, Sr и отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в карбонатных минералах силикатно-карбонатных пород свидетельствуют об осадочной природе их карбонатного вещества, источником которого послужили рифейские известняки и доломиты саткинской свиты.**

Возраст гранатов из силикатно-карбонатных пород (силикатных мраморов) Перовскитовой копи составляет 504 ± 4 млн лет. Полученные значения сопоставимы с определениями возраста U-Pb методом (497–532 млн лет) для перовскита из этих же пород, и значительно отличаются от возраста вмещающих карбонатных пород саткинской свиты (1550 ± 30 млн лет) и кусинско-копанского интрузивного комплекса (1390–1350 млн лет). Фиксируемые значительные отличия возраста интрузива и пород рамы от возраста силикатно-карбонатных пород противоречат представлению об образовании силикатно-карбонатных пород в результате контактового метасоматоза, синхронного с внедрением габброидов или гранитоидов кусинско-копанского комплекса.

Полученные оценки U-Pb возраста гранатов из кальцит-силикатных жил, секущих силикатно-карбонатные породы и кусинско-копанские габброиды в пределах Ахматовской и

Перовскитовой копей, составляют 320 ± 1 млн лет, что значительно моложе возраста описанных ранее гранатов (504 ± 4 млн лет) и перовскита (532–497 млн лет) из вмещающих силикатно-карбонатных пород. Полученные значения возраста гранатов из жил соответствуют постколлизийному этапу эволюции Уральского подвижного пояса, сопровождавшегося масштабными складчато-надвиговыми деформациями после причленения Магнитогорской островной дуги – 335–285 млн лет назад.

Различия в возрасте жильных кальцит-силикатных тел и вмещающих силикатно-карбонатных пород, вскрытых Ахматовской и Перовскитовой копиями, стали следствием нескольких этапов минералообразования в результате наложенной гидротермальной переработки (метасоматоза). Полученные значения U-Pb возраста гранатов из силикатно-карбонатных пород и кальцит-силикатных жил отражают многостадийность в образовании силикатно-карбонатных пород в зоне контакта кусинско-копанского интрузива и карбонатов саткинской свиты. Поэтому, основываясь на ранее полученных данных и результатах изотопных и геохронологических исследований, выделено три этапа формирования для силикатно-карбонатных пород:

1. В начале среднего рифея в результате внедрения кусинско-копанского интрузива в осадочные толщи саткинской свиты на их контактах образовались скарны;
2. В раннем палеозое в ходе метаморфизма по рифейским карбонатным породам и скарнам сформировались силикатные мраморы и родингитоподобные породы соответственно;
3. В позднем палеозое вследствие складчато-надвиговых деформаций и воздействия гидротермальных растворов (флюидов?) образовались гранатсодержащие кальцит-силикатные жилы, секущие силикатные мраморы, родингитоподобные породы и скарны.

Таким образом, **в силикатных мраморах и секущих их гранатсодержащих кальцит-силикатных жилах установлены разновозрастные гранаты (U-Pb метод, около 500 и 320 млн лет), образование которых связано с раннепалеозойским метаморфическим и позднепалеозойским гидротермально-метасоматическим событиями соответственно.**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного комплексного петрографического, минералого-геохимического и изотопно-геохимического исследований силикатно-карбонатных пород, расположенных в зоне контакта массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса и рифейских осадочных карбонатных пород на Южном Урале, установлены природа и этапы их образования. Силикатно-карбонатные породы являются силикатными мраморами (кальцифирами), скарнами, родингитоподобными породами и кальцит-силикатными жилами.

Особенности состава силикатно-карбонатных пород (силикатных мраморов), а также характер распределения REE для них резко отличны от аналогичных данных по карбонатитам, поэтому магматическое (карбонатитовое) происхождение изучаемых пород маловероятно. Перераспределение REE в силикатных мраморах обусловлено воздействием пород рамы (кусинско-копанского интрузивного комплекса) на карбонатные породы в результате контактового метасоматоза.

Гранаты из силикатных мраморов по составу соответствуют андрадиту, в котором сумма долей шорломитового и моримотоитового миналов достигает 30 %. Они, в сравнении с гранатами из скарнов, обогащены LREE и рядом несовместимых элементов – U, Y, Zr, Hf и Nb. Гранаты из скарнов обладают промежуточным составом в изоморфном ряду андрадит-гроссуляр и, в сравнении с гранатами из силикатно-карбонатных пород, обогащены Cr и V.

Изученный титанит характеризуется близким химическим составом по главным элементам. Содержание редких и редкоземельных элементов в зернах титанита варьирует: в скарнах обогащен LREE и Th; в родингитоподобных породах обогащен HREE, Hf и Ta и обеднен LREE; по пороодообразующим минералам габбро (плагиоклазу и пироксену), обеднен LREE и обогащен HREE, V, Cr и Sr.

Везувиан из различных минеральных агрегатов в большинстве своем является Ti-содержащей разновидностью. Везувиан из силикатно-карбонатных пород обогащен Fe, V, Cr, Y, Zr, Th и Sn, из жильных тел в хлоритовых сланцах – U, из родингитоподобных пород – Ni, Zn, Sr и Nb, из скарнов – Al.

На всех спектрах распределения REE для рассмотренных гранатов, титанита и везувиана в разной степени проявлена положительная Eu-аномалия. Обогащение перечисленных минералов Ti, Cr и V, и проявление в них положительной Eu-аномалии обусловлено их наследованием из пород кусинско-копанского интрузивного комплекса.

Карбонатная составляющая силикатно-карбонатных пород для большинства исследуемых образцов представлена кальцитом с небольшой примесью доломита, для остальных – доломитом с примесью кальцита. Содержания Ca, Mg, Fe, Mn и Sr в карбонатах, а также их Sr-изотопная характеристика свидетельствуют о том, что источником карбонатного вещества для

рассмотренных силикатно-карбонатных пород, расположенных в толщах саткинской свиты и габброидах кусинско-копанского комплекса, послужили фрагменты раннерифейских пород саткинской свиты.

U-Pb возраст гранатов из силикатных мраморов составил 504 ± 4 млн лет, из секущих их кальцит-силикатных жил – 320 ± 1 млн лет. Основываясь на результатах изотопных и геохронологических исследований, выделено три этапа формирования для силикатно-карбонатных пород: 1) в начале среднего рифея в результате внедрения кусинско-копанского интрузива в осадочные толщи саткинской свиты на их контактах образовались скарны; 2) в раннем палеозое в ходе метаморфизма по рифейским карбонатным породам и скарнам сформировались силикатные мраморы и родингитоподобные породы соответственно; 3) в позднем палеозое вследствие складчато-надвиговых деформаций и воздействия гидротермальных растворов (флюидов?) образовались гранатсодержащие кальцит-силикатные жилы, секущие силикатные мраморы, родингитоподобные породы и скарны.

Автор видит перспективу дальнейшего изучения природы силикатно-карбонатных пород в комплексном минералогическом и изотопно-геохимическом анализе образцов из разных регионов мира.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, А.А. Расслоенные интрузии Западного склона Урала // А.А. Алексеев, Г.В. Алексеева, С.Г. Ковалев. – Уфа: Гилем, 2000. – 188 с.
2. Арзамасцев, А.А. U-Pb геохронология и изотопная (Sr, Nd) систематика минералов щелочно-ультраосновных массивов Кольской провинции / А.А. Арзамасцев, Ву Фу-Ян // Петрология. – 2014. – Т. 22. – № 5. – С. 496–496.
3. Арзамасцев, А.А. Геохимические индикаторы эволюции щелочно-ультраосновных серий палеозойских массивов Фенноскандинавского щита / А.А. Арзамасцев, Л.В. Арзамасцева // Петрология. – 2013. – Т. 21. – № 3. – С. 277–308.
4. Аулов, Б.Н. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 200 000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XII – Златоуст. Объяснительная записка / Б.Н. Аулов, Ю.А. Владимирцева, Н.И. Гвоздик, З.Г. Королькова, Ф.Д. Левин, А.В. Липаева, М.Н. Поташова, В.А. Самозванцев. – М.: МФ ВСЕГЕИ, 2015. – С. 365.
5. Белов, С.В. Минерагения платформенного магматизма (траппы, карбонатиты, кимберлиты) // С.В. Белов, А.В. Лапин, А.В. Толстов, А.А. Фролов. – 2008.
6. Бочарникова, Т.Д. Состав и источники флюидов в скарнах минеральных копей Кусинско-Копанского интрузивного комплекса (Южный Урал) / Т.Д. Бочарникова, В.В. Холоднов, Е.С. Шагалов // Литосфера. № 5. – 2011. – С. 124-130.
7. Гекимянц, В.М. Гидроксилклиногумит $M(SiO_4)(OH,F)_2$ – новый минерал из группы гумита / В.М. Гекимянц, Е.В. Соколова, Э.М. Спиридонов, Д. Феррарис, Н.В. Чуканов, М. Пренчипе, Ю.А. Поленов. – 1999.
8. Гекимянц, В.М. Минералогия титана и циркония в скарнах, родингитах и родингитоподобных образованиях Западного Урала: автореф. дис. ... канд. г.-м.н. // В.М. Гекимянц. – М., 2000. – 21 с.
9. Гекимянц, В.М. Перовскит родингитовой минеральной ассоциации Зеленцовской копи. Юго-Западный Урал // «Уральская летняя минералогическая школа-95.» Екатеринбург: изд. УГГГА, 1995. – С. 40-41.
10. Гекимянц, В.М. Эпигенетическая минерализация родингитового типа в скарнах Кусинского Fe-Ti месторождения Южного Урала / В.М. Гекимянц, Э.М. Спиридонов // Матер. Уральской летней минералогической школы–95. – Екатеринбург: УГГГА, 1995. – С. 48.
11. Гекимянц, В.М. Эпигенетический метаморфизм Кусинского массива, Южный Урал // Научная конференция «Чтения памяти профессора И.Ф. Трусковой». – М.: Изд. МГГА, 1994. – С. 7.
12. Горохов, И.М. Sr- и С-изотопная хеостратиграфия метакарбонатных пород палеопротерозойской сортавальской серии, Фенноскандинавский щит, северное Приладожье /

И.М. Горохов, А.Б. Кузнецов, П.Я. Азимов, Е.О. Дубинина, И.М. Васильева, Н.Г. Ризванова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2021. – Т. 29. – № 2. – С. 3–22.

13. Гриценко, Ю.Д. Титановые гранаты щелочно-ультраосновных массивов Маймечекотуйской провинции // Геология, магматизм и металлогения Центра Азии. 2018: Рудно-магматические системы Сангилен (щелочные интрузивы, карбонатиты) – 2018. – 25-32

14. Долгов, В.С. Минералы Златоустовского Урала // В.С. Долгов, М.С. Середина, А.В. Козлов. – Златоуст: ООО «Фото-Мир», 2007.

15. Ерохин, Ю.В. Везувиан Баженовского офиолитового комплекса // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. – 2012. – № 9. – С. 55–62.

16. Жариков, В.А. Скарновые месторождения // Генезис эндогенных рудных месторождений. – М. – 1968.

17. Жданов, В.В. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования / В.В. Жданов, А. Е. Костин, Е.А. Кухаренко [и др.]; под ред. О.А. Богатиков, О.В. Петров, А.Ф. Морозов [и др.] – Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ, 2009. – 200 с.

18. Ковалев, С.Г. Геохимическая специализация Шатакского и Кусинско-Копанского магматических комплексов (Башкирский мегантиклинорий) / С.Г. Ковалев, С.С. Ковалев // Геологический сборник. – 2014. – № 11. – С. 176–188.

19. Ковалев, С.Г. Позднедокембрийский рифтогенез в истории развития западного склона Южного Урала // Геотектоника. – 2008. – № 2. – С. 68–79.

20. Кононова, В.А. Изотопный состав кислорода и стронция Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса и вопросы генезиса миаскитов / В.А. Кононова, Е.И. Донцова, Л.Д. Кузнецова // Геохимия. – 1979. – Т. 12. – С. 1784–1795.

21. Коржинский, Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. – 2 изд., М. – 1955.

22. Кориневский, В.Г. Магнезиоферрит $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ из карбонатитов Шишимской копи на Южном Урале / В.Г. Кориневский, С.В. Колисниченко, В.А. Котляров, С.М. Лебедева // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2019. – № 3 (291). – С. 3–8.

23. Костюк, А.В. Петрогенезис гранатсодержащего карбонатита, район Тромсе, Норвегия / А.В. Костюк, Н.С. Горбачев, А.Н. Некрасов // Геохимия. – 2021. – 66 (8). – 756-768

24. Краснобаев, А.А. Цирконовый возраст габбро и гранитоидов Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) / А.А. Краснобаев, Г.Б. Ферштатер, Ф. Беа, П. Монтеро // Ежегодник–2005. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. – С. 300–303.

25. Краснобаев, А.А. Цирконология навашских вулканитов айской свиты и проблема возраста нижней границы рифея на Южном Урале / А.А. Краснобаев, В.Н. Пучков, В.И. Козлов, Н.Д. Сергеева, С.В. Бушарина, Е.Н. Лепехина // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 448. – № 4. – С. 437–442.
26. Крук, А. Н. Фазовые отношения в системе гарцбургит-водосодержащий карбонатный расплав при 5.5–7.5 гПа и 1200–1350 °C. / А. Н. Крук, А. Г. Сокол, Ю. Н. Пальянов // Петрология. – 2018. – Т. 26. – №. 6. – С. 583-598.
27. Крупенин, М. Т. Sr-Nd систематика и распределение РЗЭ в типовых магнезитовых месторождениях нижнего рифея Южно-Уральской провинции / М. Т. Крупенин, А. Б. Кузнецов, Г. В. Константинова // Литосфера. – 2016. – №. 5. – С. 58-80.
28. Крылов, Д.П. Происхождение карбонатно-силикатных пород Порей губы (Лапландско-Колвицкий гранулитовый пояс) по результатам анализа стабильных изотопов ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) / Крылов Д.П., Климова Е.В. // Записки Горного института. – 2024. – Т. 265. – С. 3-15.
29. Кузнецов, А.Б. Sr- и C-хемостратиграфический потенциал палеопротерозойских осадочных карбонатов в условиях среднетемпературного метаморфизма: мраморы Рускеалы, Карелия / А.Б. Кузнецов, И.М. Горохов, П.Я. Азимов, Е.О. Дубинина // Петрология. – 2021. – Т. 29. – № 2. – С. 172–194.
30. Кузнецов, А.Б. Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст известняков Бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал) / А.Б. Кузнецов, Г.В. Овчинникова, И.М. Горохов, О.К. Каурова, М.Т. Крупенин, А.В. Маслов // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 391. – № 6. – С. 794–798.
31. Кузнецов, А.Б. Sr-изотопная характеристика и Pb–Pb возраст карбонатных пород Саткинской свиты, нижнерифейская Бурзянская серия Южного Урала / А.Б. Кузнецов, Г.В. Овчинникова, М.А. Семихатов [и др.] // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2008. – Т. 16. – № 2. – С. 16–34.
32. Кузнецов, А.Б. Верхний рифей Енисейского кряжа: Sr-хемостратиграфия и Pb–Pb возраст известняков тунгусикской и широкоинской серий / А.Б. Кузнецов, Б.Б. Кочнев, И.М. Васильева, Г.В. Овчинникова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2019. – Т. 27. – № 5. – С. 46–62.
33. Кузнецов, А.Б. Изотопный состав Sr в нижнерифейских карбонатных породах магнезитсодержащей Саткинской свиты, Южный Урал / А.Б. Кузнецов, М.Т. Крупенин, И.М. Горохов, А.В. Маслов, Г.В. Константинова, Э.П. Кутявин // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 414. – № 2. – С. 233–238.
34. Куражковская, В.С. Инфракрасные спектры, параметры элементарной ячейки и оптический знак борсодержащих везувианов и виллюитов / В.С. Куражковская, Е.Ю. Боровикова,

М.С. Алферова // Записки Российского минералогического общества. – 2005. – Т. 134. – № 6. – С. 82–91.

35. Кутырев, А.В. Особенности морфологии и состава цинковых шпинелей различных месторождений мира / А.В. Кутырев, П.П. Матвеева, С.Ю. Степанов // Металлогения древних и современных океанов. № 20. – 2014. – С. 212–215.

36. Леснов, Ф.П. О концентрации редкоземельных элементов в плагиоклазах из пород различного состава и генезиса // Петрология магматических и метаморфических комплексов. – 2000. – С. 38–42.

37. Марин, Ю.Б. О минералогических исследованиях и использовании минералогической информации при решении проблем петро- и рудогенеза // Записки Российского минералогического общества. – 2020. – Т. 149. – № 4. – С. 1–15.

38. Мельник, Ю.П. Физико-химические условия метаморфизма карбонатных пород. / Ю.П. Мельник, Р.И. Сироштан, В.В. Радчук, Л.И. Иванова. // Киев: Наук, думка. – 1984. – 136 с.

39. Мясников, В.С. Минеральные копи Шишимских и Назямских гор // Минералогия Урала. – 1954. – Т. 1. – С. 250–268.

40. Мясников, В.С. О титановом везувиане из Перовскитовой и Ахматовской копей на Южном Урале // Докл. АН СССР. 1940. – Т. 28 – № 5. – С. 445–448.

41. Недосекова, И.Л. Sr-Nd-CO изотопные данные и геохимия карбонатитов Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса и Куртинской зоны / И.Л. Недосекова, С.В. Прибавкин, П.А. Серов, Ю.Л. Ронкин, О.П. Лепихина // Ежегодник–2005. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. – С. 235–245.

42. Недосекова, И. Л. Карбонатитовые комплексы Южного Урала: геохимические особенности, рудная минерализация и связь с геодинамическими обстановками // Записки Горного института. – 2022. – Т. 255. – С. 349–368.

43. Недосекова, И.Л. Карбонатитовые комплексы Урала и Тимана и связанные с ними процессы редкометалльного рудообразования // Екатеринбург: УрО РАН, 2023. – 298 с.

44. Недосекова, И.Л. Карбонатиты Четласского комплекса (Средний Тиман): геохимические и изотопные данные / И.Л. Недосекова, Н.В. Владыкин, О.В. Удоратина, Ю.Л. Ронкин // Труды Института геологии и геохимии им. академика АН Заварицкого. – 2013. – № 160. – С. 150–158.

45. Недосекова, И.Л. О возрасте пироксеновых карбонатитов Ильмено-Вишневогорского щелочного комплекса, Ю. Урал (по данным Sm–Nd и Rb–Sr изотопных методов) / И.Л. Недосекова, В.А. Коротеев, Т.Б. Баянова, П.А. Серов, В.И. Попова, М.В. Червяковская // Литосфера. – 2020. – Т. 20. – № 4. – С. 486–498.

46. Овчинникова, Г.В. Pb–Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, Саткинская свита Южного Урала / Г.В. Овчинникова, А.Б. Кузнецов, И.М. Васильева, И.М. Горохов, М.Т. Крупенин, А.В. Маслов, Т.Л. Турченко // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2008. – Т. 16. – № 2. – С. 35–40.
47. Овчинникова, Г.В. Pb–Pb возраст рифейских магнезитов Бакальского рудного поля / Г.В. Овчинникова, А.Б. Кузнецов, М.Т. Крупенин, И.М. Васильева, О.К. Каурова // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 481. – № 5. – С. 529–533.
48. Овчинникова, Г.В. U–Pb систематика протерозойских магнезитов Саткинского месторождения Южного Урала: источник флюида и возраст / Г.В. Овчинникова, А.Б. Кузнецов, М.Т. Крупенин, И.М. Горохов, О.К. Каурова, А.В. Маслов, Б.М. Гороховский // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 456. – № 2. – С. 219–222.
49. Пеков, И.В. Гидроксилхондродит $Mg_5(SiO_4)_2(OH)_2$ – новый минерал группы гумита и его кристаллическая структура / И.В. Пеков, Е.И. Герасимова, Н.В. Чуканов [и др.] // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 436. – № 4. – С. 526–532.
50. Попов, В.А. Апатит-монтичеллитовые карбонатит-пегматиты Шишимской копи на Южном Урале // Минералогия Урала – 2011: сборник научных статей / Материалы VI Всероссийского совещания. – С. 82–85. (Рис. 1, с. 83).
51. Попов, В.А. Горные породы и жильные агрегаты Прасковье-Евгеньевской копи на Южном Урале // Всероссийские научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. – 2023. – № 24. – С. 19-38.
52. Попов, В.А. К минералогии Прасковье-Евгеньевской копи на Южном Урале // Уральская минералогическая школа. – 2012. – № 18. – С. 134–139.
53. Попов, В. А. Кристаллы монтичеллита из Шишимской копи на Южном Урале // Уральский геологический журнал. – 2001. – №. 5. – С. 140-143.
54. Попов, В.А. Минералогические исследования скарнов и карбонатитов Ахматовской копи // Уральский минералогический сборник. – 2010. – № 17. – С. 109-117.
55. Попов, В.А. О карбонатитах в скарновых объектах Урала // Литосфера. – 2017. – № 1. – С. 126–134.
56. Попов, В.А. Парагенезисы минералов в скарнах Шишимской копи на Южном Урал / В.А. Попов, М.А. Рассомахин // Минералогия. – 2023. – Т. 9, № 1. – С. 23-44.
57. Попов, В.А. Полиминеральные псевдоморфозы по крупным кристаллам эпидота из Зеленцовской копи на Южном Урале / В.А. Попов, М.А. Рассомахин // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2022. – № 19. – С. 115–124.

58. Попов, В.А. Структуры и текстуры карбонатитов // Металлогения древних и современных океанов. – 2008. – № 1. – С. 285-289.
59. Пучков, В.Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении) // Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. – 280 с.
60. Расцветаева, Р.К. Кристаллическая структура упорядоченного кальцитрита $\text{Ca}_2\text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{O}_{16}$ / Р.К. Расцветаева, Д.Ю. Пушаровский, Э.М. Спиридонов, В.М. Гекимянц // Кристаллография. – 1995. – Т. 40, № 5. – С. 809-811.
61. Рахимов, И.Р. Башкирский SrNd-возраст завершающей стадии коллизионного магматизма Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала / И.Р. Рахимов, Д.Н. Салихов, В.Н. Пучков, Ю.Л. Ронкин, В.В. Холоднов // Доклады АН 2014. – Т. 457. – № 4. – С. 445–450.
62. Русаков, В.С. Состояние атомов железа в высоких везувианах по данным мёссбауэровской спектроскопии / В.С. Русаков, Р.В. Ковальчук, Е.Ю. Боровикова, В.С. Куражковская // Записки Российского минералогического общества. – 2006. – Т. 135, № 4. – С. 91–101.
63. Сальникова, Е.Б. Гранаты ряда андрадит-моримотоит – потенциальные минералы-геохронометры для U-Pb-датирования ультраосновных щелочных пород / Е.Б. Сальникова, А.В. Ананьева, И.В. Анисимова, А.М. Сугорокова, В.В. Врублевский // Докл. АН. – 2018. – 480 (5). – 583-586
64. Семихатов, М.А. Стратотип нижнего рифея бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и С-изотопные характеристики карбонатных пород / М.А. Семихатов, А.Б. Кузнецов, А.В. Маслов, И.М. Горохов, Г.В. Овчинникова // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2009. – Т. 17, № 6. – С. 17–45.
65. Скляров, Е. В. Дайки мраморов и кальцифиров ольхонского композитного террейна (западное Прибайкалье, Россия) / Е. В. Скляров, А. В. Лавренчук, А. М. Мазукабзов. //Геодинамика и тектонофизика. – 2022. – Т. 13. – №. 5. – С. 1.
66. Скублов, С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах // Санкт-Петербург: Наука. – 2005. – 147 с.
67. Соколов, С.В. Карбонатиты и псевдокарбонатиты // Записки Российского минералогического общества. – 2021. – Т. 150, № 3. – С. 154-161.
68. Спиридонов, Э.М. Метаморфиты пумпеллиит-актинолитовой, пренит-пумпелиитовой и цеолитовой фаций Южного и Среднего Урала / Э.М. Спиридонов, Н.С. Барсукова, В.М. Гекимянц, П.А. Плетнев // Магматизм, метаморфизм и глубинное строение Урала. – Екатеринбург, 1997. – Т. 2. – С. 219-221.

69. Спиридонов, Э.М. Новый метаморфогенный генетический тип кальцитрита / Э.М. Спиридонов, В.М. Гекимянц, И.М. Куликова // Доклады Академии наук. – 1999. – Т. 366, № 1. – С. 104-106.
70. Старикова, А.Е. Жильные кальцифиры и контактовые магнезиальные скарны Тажеранского массива (Западное Прибайкалье): возраст и генезис / А.Е. Старикова, Е.В. Складов, А.Б. Котов, Е.Б. Сальникова, В.С. Федоровский, А.В. Лавренчук, А.М. Мазукабзов // Доклады Академии наук. – 2014. – Т. 457, № 5. – С. 586-586.
71. **Стативко, В.С.** Геохимические особенности титанита и U-Pb возраст граната из минеральных копей Южного Урала / **В.С. Стативко**, А.Б. Кузнецов, В.В. Смоленский, Н.Г. Ризванова, Н.А. Сергеева // Записки Горного института. – 2025. – № 16495. – С. 1-19.
72. **Стативко, В.С.** Геохимия везувиана из контактово-метасоматических пород минеральных копей Южного Урала / **В.С. Стативко**, Г.Е. Ратьковский, А.Б. Кузнецов // Вестник геонаук. – 2024. – Т. 359, № 11. С. 30—41.
73. **Стативко, В.С.** Геохимия редкоземельных элементов и изотопный состав Sr силикатно-карбонатных пород из Зеленцовской копи (Кусинско-Копанский интрузивный комплекс, Южный Урал) / **В.С. Стативко**, А.Б. Кузнецов, С.Г. Скублов, Г.Е. Ратьковский, О.К. Каурова, Т.Л. Турченко // Записки Российского минералогического общества. – 2024. – Т. 153, № 3. – С. 29-41.
74. **Стативко, В.С.** Изотопный состав Sr в силикатно-карбонатных образованиях Западного склона Южного Урала // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов участников XIX Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 21–27 мая 2023 года / Санкт-Петербургский горный университет. Том 1. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет. – 2023. – С. 356-358.
75. **Стативко, В.С.** Особенности распределения редких и редкоземельных элементов в гранатах из силикатно-карбонатных пород Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов. – 2022. – Т. 28. – С. 193-197.
76. **Стативко, В.С.** Особенности состава кальциевых гранатов как информация об условии образования силикатно-карбонатных пород // Философия науки: Научные обзоры, подготовленные в рамках международной научно-образовательной программы, Санкт-Петербург, 16–19 мая 2022 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет. – 2022. – С. 396-402.
77. **Стативко, В.С.** Особенности составов гранатов из силикатно-карбонатных пород копей Южного Урала // Актуальные проблемы недропользования: тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых, Санкт-Петербург, 15–20 мая

2022 года. Том 2. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет. – 2022. – С. 268-270.

78. **Стативко, В.С.** Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) / **В.С. Стативко**, С.Г. Скублов, В.В. Смоленский, А.Б. Кузнецов // Литосфера. – 2023. – Т. 23, № 2. – С. 225–246.

79. Степанов, С.Ю. Особенности распределения микропримесей в перовските из скарнов и жильных кальцитовых образований Чернореченского и Назямского хребтов (Южный Урал) / С.Ю. Степанов, Л.Н. Шарпёнок, Р.С. Паламарчук, А.И. Глазов // Минералогия. – 2017. – Т. 3, № 1. – С. 61-70.

80. Степанов, С.Ю. Первое свидетельство палеозойской эндогенной активности на западном склоне Южного Урала / С.Ю. Степанов, В.Н. Пучков, Р.С. Паламарчук, В.А. Попов, Е.Н. Лепехина, Л.Н. Шарпенюк, А.В. Антонов // Доклады Акад. наук. – 2020. – Т. 493, № 1. – С. 21–26.

81. Степанов, С.Ю. Перовскитовая минерализация в силикатно-карбонатных жильных породах, пространственно сопряжённых с Кусинско-Копанским габбровым интрузивом, Южный Урал / С.Ю. Степанов, Р.С. Паламарчук, Е.С. Шагалов, Е.А. Минервина // Новое в познании процессов рудообразования: Девятая Российская молодёжная научно-практическая Школа с международным участием. – [Б. м.], 2019. – С. 402-405.

82. Степанов, С.Ю. Редкоземельные элементы в перовскитах из копей Чернореченского и Назямского хребтов // Уральская минералогическая школа. – 2016. – № 22. – С. 110-114.

83. Стифеева, М.В. Кальциевые гранаты как источник информации о возрасте щелочно-ультраосновных интрузий Кольской магматической провинции / М.В. Стифеева, Е.Б. Сальникова, А.А. Арзамасцев, А.Б. Котов, В.Ю. Гроздев // Петрология. – 2020. – Т. 28, № 1. – С. 72-84.

84. Ферштатер, Г.Б. Геодинамические обстановки и история палеозойского интрузивного магматизма Среднего и Южного Урала (по результатам датирования цирконов) / Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Беа Ф., Монтеро П., Бородин Н.С. // Геотектоника. 2007. – №. 6. – С. 52–77.

85. Фролов, А.А. Карбонатиты и кимберлиты (взаимоотношения, минерагения, прогноз) / А.А. Фролов, А.В. Лапин, А.В. Толстов, Н.Н. Зинчук, С.В. Белов, А.А. Бурмистров. – [Б. м.]. – 2005.

86. Хиллер, В. В. Th-U-Pb-возраст золотоносных карбонатито-подобных пород карабашского гипербазитового массива (Южный Урал) / В. В. Хиллер, Ю. В. Ерохин, К. С. Иванов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2016. – №. 4. – С. 44-49.

87. Холоднов, В.В. Sm-Nd, Rb-Sr возраст габброидов, гранитоидов и титаномагнетитовых руд из расслоенных интрузий Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) / В.В. Холоднов, Г.Б. Ферштатер, Ю.Л. Ронкин, Н.С. Бородина, С.В. Прибавкин, О.П. Лепихина // Доклады Акад. наук. – 2010. – Т. 432, № 5. – С. 650–654.
88. Холоднов, В.В. Новые Sm-Nd изотопные данные о возрасте Кусинского габбрового массива (Южный Урал) / В.В. Холоднов, Ю.Л. Ронкин, Г.Б. Ферштатер, С.В. Прибавкин, Н.С. Бородина, О.П. Лепихина, О.Ю. Попова // Ежегодник-2005. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. – С. 331–334.
89. Холоднов, В.В. Рифейский магматизм и рудообразование, предшествующие раскрытию Уральского палеоокеана (западный склон Южного Урала) / В.В. Холоднов, Б.Ф. Герман, Е.С. Шагалов, Г.Ю. Шардакова // Литосфера. – 2017. – № 2. – С. 5–26.
90. Хромова, Е.А. Геохимическая и Sr–Nd–Pb изотопная характеристики щелочных пород и карбонатитов Белозиминского массива (Восточный Саян) / Е.А. Хромова, А.Г. Дорошкевич, И.А. Избродин // Геосферные исследования. – 2020. – № 1. – С. 33–55.
91. Черноостровец, А.Н. История открытия и изучения Зеленцовской минеральной копи (коп 3-ей «магнитной сопки») Назямских гор на Южном Урале // Уральский геологический журнал. – 2014. – № 3. – С. 42–52.
92. Чуканов, Н.В. О связи кристаллохимических характеристик минералов группы везувиана с их ИК-спектрами / Н.В. Чуканов, Т.Л. Паникоровский, А.Д. Червонный // Записки Российского минералогического общества. – 2018. – Т. 147, № 1. – С. 112–128.
93. Шаповалов, Ю.Б. Геохимические особенности карбонатитов Фенноскандинавского щита / Ю.Б. Шаповалов, Н.С. Горбачев, А.В. Костюк, Д.М. Султанов // Доклады Акад. наук. – 2015. – Т. 463, № 5. – С. 592–592.
94. Шардакова, Г.Ю. Гранитоиды и базиты разных этапов геодинамической эволюции западного склона южного Урала: геохимические и изотопные различия, источники, вопросы // Уральская минералогическая школа. – 2017. – № 23. – С. 238–245.
95. Шарова, О.И. Глинозем-фтористый сфен (титанит) как показатель фтористости флюида / О.И. Шарова, К.В. Чудненко, О.В. Авченко [и др.] // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 442, № 2. – С. 250–253.
96. Шилин, Л. Л. О гранатах Шишимских гор // Тр. минералог. музея. - 1951. - (3). - 146-1951.
97. Юдович, Я. Э. Как называть карбонатсодержащую породу? (Из опыта практической работы) / Юдович Я. Э., Кетрис М. П. // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2016. – №. 3 (255). – С. 33–36

98. Ackerman, L. Petrogenesis of silica-rich carbonatites from continental rift settings: A missing link between carbonatites and carbonated silicate melts? / L. Ackerman, V. Rappich, L. Polak, T. Magna, V.T. Mclemore, O. Pour, B. Cejkova // *Journal of Geosciences*. – 2021. – Vol. 66, № 2. – P. 71-87.
99. Aleksandrov, S.M. Metasomatic transformations of carbonate rocks observable in quarries of Riverside, California, United States // *Geochemistry International*. – 2011. – Vol. 49. – P. 711-725.
100. Bailey, D. K. Carbonate magmas // *Journal of the Geological Society*. – 1993. – T. 150. – №. 4. – C. 637-651.
101. Bruand, E. Accessory mineral chemistry of high Ba–Sr granites from northern Scotland: constraints on petrogenesis and records of whole-rock signature / E. Bruand, C. Storey, M. Fowler // *Journal of Petrology*. – 2014. – Vol. 55, № 8. – P. 1619-1651.
102. Buick, I.S. The timing of sub-solidus hydrothermal alteration in the Central Zone, Limpopo Belt (South Africa): constraints from titanite U–Pb geochronology and REE partitioning / I.S. Buick, J. Hermann, R. Maas, R.L. Gibson // *Lithos*. – 2007. – Vol. 98, № 1-4. – P. 97-117.
103. Burke, K. Geoinformatic approach to global nepheline syenite and carbonatite distribution: Testing a Wilson cycle model / K. Burke, S. Khan // *Geosphere*. – 2006. – Vol. 2, № 1. – P. 53–60.
104. Butek, J. On the origin of vesuvianite-rich rodingites from the Western Carpathians, Slovakia / J. Butek, M. Grégoire, J. Spišiak, S. Duchene, R. Kopáček // *Lithos*. – 2022. – Vol. 432. – P. 106902.
105. Casquet, C. A deformed alkaline igneous rock–carbonatite complex from the Western Sierras Pampeanas, Argentina: Evidence for late Neoproterozoic opening of the Clymene Ocean? / C. Casquet, R.J. Pankhurst, C. Galindo, C. Rapela, C.M. Fanning, E. Baldo, J. Dahlquist, J.M. González Casado, F. Colombo // *Precambrian Research*. – 2008. – Vol. 165, № 3–4. – P. 205–220.
106. Chakhmouradian, A.R. Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. II. Trace-element variations / A.R. Chakhmouradian, E.P. Reguir, C. Couëslan, P. Yang // *Mineralogy and Petrology*. – 2016. – Vol. 110. – P. 361-377.
107. Dai, L.Q. Geochemical distinction between carbonate and silicate metasomatism in generating the mantle sources of alkali basalts / L.Q. Dai, Z.F. Zhao, Y.F. Zheng, Y.J. An, F. Zheng // *Journal of Petrology*. – 2017. – Vol. 58, № 5. – P. 863-884.
108. Deng, X.D. In-situ LA-ICPMS trace elements and U–Pb analysis of titanite from the Mesozoic Ruanjiawan W–Cu–Mo skarn deposit, Daye district, China / X.D. Deng, J.W. Li, M.F. Zhou [et al.] // *Ore Geology Reviews*. – 2015. – Vol. 65. – P. 990-1004.

109. Doroshkevich, A. Stable isotope (C, O, H) characteristics and genesis of the Tazheran brucite marbles and skarns, Olkhon region, Russia / A. Doroshkevich, E. Sklyarov, A. Starikova, V. Vasiliev, G. Ripp, I. Izbrodin, V. Posokhov // *Mineralogy and Petrology*. – 2017. – Vol. 111. – P. 399-416.
110. Downes, H. Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: A review / H. Downes, E. Balaganskaya, A. Beard, R. Liferovich // *Lithos*. – 2005. – Vol. 85, № 1–4. – P. 48–75.
111. Duan, X.X. Garnet geochemistry of reduced Skarn system: implications for fluid evolution and Skarn formation of the Zhuxiling W (Mo) deposit, China / X.X. Duan, Y.F. Ju, B. Chen, Z.Q. Wang // *Minerals*. – 2020. – V. 10, №110. – P. 1024.
112. Dutta, U. Magmatic and metamorphic imprints in 2.9 Ga chromitites from the Sittampundi layered complex, Tamil Nadu, India / U. Dutta, U.K. Bhui, P. Sengupta, S. Sanyal, D. Mukhopadhyay // *Ore Geology Reviews*. – 2011. – Vol. 40, № 1. – P. 90-107.
113. Fei, X. Factors controlling the crystal morphology and chemistry of garnet in skarn deposits: A case study from the Cuihongshan polymetallic deposit, Lesser Xing'an Range, NE China / X. Fei, Z. Zhang, Z. Cheng, M. Santosh // *Amer. Mineralog. J. Earth Planet. Mater.* – 2019. – V. 104, №10. – P. 1455-1468.
114. Feng, Y. Hydrothermal alteration of magmatic titanite: Implications for REE remobilization and the formation of ion-adsorption HREE deposits, South China / Y. Feng, Y. Pan, B. Xiao [et al.] // *American Mineralogist*. – 2023. – Vol. 108, № 11. – P. 2051-2064.
115. Garber, J.M. Controls on trace element uptake in metamorphic titanite: Implications for petrochronology / J.M. Garber, B.R. Hacker, A.R.C. Kylander-Clark [et al.] // *Journal of Petrology*. – 2017. – Vol. 58, № 6. – P. 1031-1057.
116. Garrels, R. M. The global carbonate-silicate sedimentary system—Some feedback relations / Garrels, R. M., Berner R. A. // *Biom mineralization and Biological Metal Accumulation: Biological and Geological Perspectives Papers presented at the Fourth International Symposium on Biom mineralization, Renesse, The Netherlands, June 2–5, 1982*. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1983. – C. 73-87.
117. Gaspar, M. REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit / M. Gaspar, C. Knaack, L.D. Meinert, R. Moretti // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2008. – V. 72, №1. – P. 185-205.
118. Gekimiyants, V.M. Epigenetic mineralization of rhodringite type in skarns of the Kusinsky Fe-Ti deposit of the Southern Urals / V.M. Gekimiyants, E.M. Spiridonov // *Ural Mineralogical School*. – 1995. – P. 48.

119. Ghosh, U. The retrograde evolution of F-rich skarns: Clues from major and trace element chemistry of garnet, scheelite, and vesuvianite from the Belka Pahar wollastonite deposit, India / U. Ghosh, D. Upadhyay // *Lithos*. – 2022. – Vol. 422. – P. 106750.
120. Gnos, E. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite “rod polytypism,” and vesuvianite composition / E. Gnos, T. Armbruster // *American Mineralogist*. – 2006. – Vol. 91, № 5–6. – P. 862–870.
121. Gorokhov, I.M. Sr and C isotope chemostratigraphy of the paleoproterozoic metacarbonate rocks of the sortavala group: Fennoscandian shield, northern Ladoga area / I.M. Gorokhov, A.B. Kuznetsov, P.Y. Azimov, I.M. Vasilieva, N.G. Rizvanova, E.O. Dubinina // *Stratigraphy and Geological Correlation*. – 2021. – Vol. 29, № 2. – P. 121–139.
122. Grew, E. S., Locock A. J., Mills S. J., Galuskina I. O., Galuskin E. V., Halenius U. (2013) Nomenclature of the garnet supergroup. *Amer. Mineral.*, (98), 785–811.
123. Groat, L.A. The chemistry of vesuvianite / L.A. Groat, F.C. Hawthorne, T.S. Ercit // *Canadian Mineralogist*. – 1992. – Vol. 30, № 1. – P. 19–48.
124. Gros, K. Geochemical evolution of a composite pluton: insight from major and trace element chemistry of titanite / K. Gros, E. Słaby, Ł. Birski [et al.] // *Mineralogy and Petrology*. – 2020. – Vol. 114. – P. 375–401.
125. Hantsche, A.L. Metasomatism and cyclic skarn growth along lithological contacts: Physical and geochemical evidence from a distal PbZn skarn / A.L. Hantsche, K. Kouzmanov, G. Milenkov [et al.] // *Lithos*. – 2021. – Vol. 400. – P. 106408.
126. Hegner, E. Sediment-derived origin of the putative Munnar carbonatite, South India / E. Hegner [et al.] // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2020. – Vol. 200. – P. 104432.
127. Horie, K. Elemental distribution in apatite, titanite and zircon during hydrothermal alteration: Durability of immobilization mineral phases for actinides / K. Horie, H. Hidaka, F. Gauthier-Lafaye // *Physics and Chemistry of the Earth. Parts A/B/C*. – 2008. – Vol. 33, № 14–16. – P. 962–968.
128. Houa, Z. The Himalayan collision zone carbonatites in western Sichuan, SW China: petrogenesis, mantle source and tectonic implication / Z. Houa, S. Tian, Z. Yuan, Yu. Xie, S. Yin, L. Yi, H. Fei, Z. Yang // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – Vol. 244. – P. 234–250.
129. Huang, J. REE fractionation controlled by REE speciation during formation of the Renju regolith-hosted REE deposits in Guangdong Province, South China / J. Huang, W. Tan, X. Liang, H. He, L. Ma, Z. Bao, J. Zhu // *Ore Geology Reviews*. – 2021. – Vol. 134. – P. 104172.
130. Inguaggiato, C. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia) / C. Inguaggiato, P. Censi, P. Zuddas, J.M. Londoño, Z. Chacón, D. Alzate, L. Brusca, W. D’alessandro // *Chemical geology*. – 2015. – Vol. 417. – P. 125–133.

131. Ismail, R. Rare earths and other trace elements in minerals from skarn assemblages, Hillside iron oxide–copper–gold deposit, Yorke Peninsula, South Australia / R. Ismail, C.L. Ciobanu, N.J. Cook, G.S. Teale, D. Giles, M.S. Mumm, B. Wade // *Lithos.* – 2014. – Vol. 184. – P. 456-477.
132. Jiang, X. Decoding the oxygen fugacity of oreforming fluids from garnet chemistry, the Longgen skarn Pb-Zn deposit, Tibet / X. Jiang, X. Chen, Y. Zheng, S. Gao, Z. Zhang, Y. Zhang, S. Zhang // *Ore Geol. Rev.* – 2020. – V. 126. – P. 103770.
133. Kholodnov, V.V. The Riphean magmatism preceding the opening of Uralian paleocean: geochemistry, isotopes, age, and geodynamic implications / V.V. Kholodnov, G.Yu. Shardakova, G.B. Fershtater, E.S. Shagalov // *Geodynamics & Tectonophysics.* – 2018. – Vol. 9. – No. 2. – P. 365–389.
134. Kirkland, C.L. Titanite petrochronology linked to phase equilibrium modelling constrains tectono-thermal events in the Akia Terrane, West Greenland / C.L. Kirkland, C. Yakymchuk, N.J. Gardiner, et al. // *Chemical Geology.* – 2020. – Vol. 536. – P. 119467.
135. Kogarko, L. Carbonate metasomatism of the oceanic mantle beneath Fernando de Noronha Island, Brazil / Kogarko L., Kurat G., Ntaflos T. // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 2001. – V. 140. – P. 577-587.
136. Kohn, M.J. Titanite petrochronology // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* – 2017. – Vol. 83. – No. 1. – P. 419-441.
137. Kostić, B. Anisotropic grossular-andradite garnets: Evidence of two stage skarn evolution from Rudnik, Central Serbia / B. Kostić, D. Srećković-Batoćanin, P. Filipov, P. Tančić, K. Sokol // *Geol. Carpathica.* – 2021. – V. 72, №1. – P. 17-25.
138. Kostyuk, A.V. Petrogenesis of Garnet-Bearing Carbonatite in the Tromsø Nappe, Norway / A.V. Kostyuk, N.S. Gorbachev, A.N. Nekrasov // *Geochemistry International.* – 2021. – Vol. 59. – P. 801–812.
139. Le Bas, M.J. Carbonatite magmas // *Mineralogical Magazine.* – 1981. – Vol. 44. – No. 334. – P. 133-140.
140. Li, J.W. Laser ablation ICP-MS titanite U–Th–Pb dating of hydrothermal ore deposits: a case study of the Tonglushan Cu–Fe–Au skarn deposit, SE Hubei Province, China / J.W. Li, X.D. Deng, M.F. Zhou, et al. // *Chemical geology.* – 2010. – Vol. 270. – No. 1-4. – P. 56-67.
141. Li, Y. Garnet major and trace element evidence of the alteration and mineralizing processes associated with genesis of the Qiaomaishan skarn deposit, Xuancheng ore district, eastern China / Y. Li, F. Yuan, S.M. Jowitt et al. // *Ore Geol. Rev.* – 2021. – V. 137. – P. 104304.
142. Ludwig, K.R. Isoplot 3.70. A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel // *Berkeley Geochronology Center Special Publications.* – 2003. – Vol. 4. – P. 70.
143. Marsh, J.H. U-Pb systematics and trace element characteristics in titanite from a high-pressure mafic granulite / J.H. Marsh, A.J. Smye // *Chemical Geology.* – 2017. – Vol. 466. – P. 403-416.

144. McDonough, W.F. The composition of the Earth / W.F. McDonough, S.S. Sun // *Chemical geology*. – 1995. – Vol. 120. – No. 3–4. – P. 223–253.
145. Mitchell, R.H. Carbonatites and carbonatites and carbonatites // *The Canadian Mineralogist*. – 2005. – Vol. 43. – No. 6. – P. 2049–2068.
146. Moore, K.R. The transition from carbonate to silicate melts in the CaO—MgO—SiO₂—CO₂ system / K.R. Moore, B.J. Wood // *Journal of Petrology*. – 1998. – Vol. 39. – No. 11–12. – P. 1943–1951.
147. Moretti, R. An appraisal of endmember energy and mixing properties of rare earth garnets / R. Moretti, G. Ottonello // *Geochimica et cosmochimica acta*. – 1998. – Vol. 62. – No. 7. – P. 1147–1173.
148. Panikorovskii, T.L. Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from Sakha-Yakutia, Russia: a combined single-crystal, ¹H MAS-NMR and IR spectroscopic study / T.L. Panikorovskii, S.V. Krivovichev, E.V. Galuskin, V.V. Shilovskikh, A.S. Mazur, A.V. Bazai // *European Journal of Mineralogy*. – 2016. – Vol. 28. – No. 5. – P. 931–941.
149. Paoli, G. HFSE-REE transfer mechanisms during Metasomatism of a Late Miocene Peraluminous granite Intruding a carbonate host (Campiglia Marittima, Tuscany) / G. Paoli, A. Dini, M. Petrelli, S. Rocchi // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9. – No. 11. – P. 682.
150. Papapavlou, K. Dating shear zones with plastically deformed titanite: New insights into the orogenic evolution of the Sudbury impact structure (Ontario, Canada) / K. Papapavlou, J.R. Darling, C.D. Storey, et al. // *Precambrian Research*. – 2017. – Vol. 291. – P. 220–235.
151. Pride, C. Rare earth element distributions among coexisting granulite facies minerals, Scourian Complex, NW Scotland / C. Pride, G.K. Muecke // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1981. – Vol. 76. – No. 4. – P. 463–471.
152. Prowatke, S. Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt / S. Prowatke, S. Klemme // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Vol. 69. – No. 3. – P. 695–709.
153. Samal, A. K., Srivastava R. K., Upadhyay D. Major, Trace, and Rare-Earth Element Geochemistry of Nb-V Rich Andradite-Schorlomite-Morimotoite Garnet from Ambadungar-Saidivasan Alkaline Carbonatite Complex, India: Implication for the Role of Hydrothermal Fluid-Induced Metasomatism. / Samal A. K., Srivastava R. K., Upadhyay D. // *Minerals*. – 2021 – V.11 (7) – P. 756.
154. Santos, R.V. Isotope geochemistry of Paleoproterozoic metacarbonates from Itatuba, Borborema Province, Northeastern Brazil: Evidence of marble melting within a collisional suture / R.V. Santos, E.J. dos Santos, J.A. de Souza Neto, L.C.M. Carmona, A.N. Sial, L.H. Mancini, et al. // *Gondwana Research*. – 2013. – Vol. 23. – No. 1. – P. 380–389.

155. Savard, J.J. Petrology of ijolite series rocks from the Prairie Lake (Canada) and Fen (Norway) alkaline rock-carbonatite complexes / J.J. Savard, R.H. Mitchell // *Lithos.* – 2021. – 396. – 106188
156. Scibiorski, E.A. Titanite as a petrogenetic indicator / E.A. Scibiorski, P.A. Cawood // *Terra Nova.* – 2022. – Vol. 34. – No. 3. – P. 177-183.
157. Sengupta, P. Genesis of wollastonite-and grandite-rich skarns in a suite of marble-calc-silicate rocks from Sittampundi, Tamil Nadu: constraints on the P–T–fluid regime in parts of the Pan-African mobile belt of South India / P. Sengupta, U. Dutta, U.K. Bhui, D. Mukhopadhyay // *Mineralogy and Petrology.* – 2009. – Vol. 95. – P. 179-200.
158. Sklyarov, E.V. Carbonate and silicate-carbonate injection complexes in collision systems: The West Baikal region as an example / E.V. Sklyarov, V.S. Fedorovsky, A.B. Kotov, A.V. Lavrenchuk, A.M. Mazukabzov, A.E. Starikova // *Geotectonics.* – 2013. – Vol. 47. – P. 180-196.
159. Stacey, J.S. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model / J.S. Stacey, J.D. Kramers // *Earth and Planetary Science Letters.* – 1975. – Vol. 26. – P. 207-221.
160. **Stativko, V.S.** U–Pb Age and Chemical Characteristics of Ti-Rich Andradites from Vein Calcite–Silicate Rocks of the Akhmatovskaya and Perovskitovaya Mines in the South Urals / **V.S. Stativko**, M.V. Stifeeva, E.B. Salnikova, A.B. Kuznetsov, A.B. Kotov, V.V. Smolensky // *Doklady Earth Sciences.* – 2025. – Vol. 522, No. 39.
161. Stavrev, M. Late Cretaceous magmatism in part of the Western Rhodopes (Bulgaria): U–Pb dating on zircon and grossular-andradite garnets / M. Stavrev, I. Peytcheva, A. Hikov, R. Vassileva, A. von Quadt, M. Guillong, R. Grozdev, Y. Plotkina // *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences.* – 2020. – V. 73. – P. 522-530.
162. Steiger, R.H. Subcommission on geochronology: 865 convention of the use of decay constants in geo- and cosmochemistry / R.H. Steiger, E. Jäger // *Earth and Planetary Science Letters.* – 1977. – V. 36. – P. 359-362.
163. Stepanov, S. Nature of Perovskite Mineralization of Silicate-Carbonate Veins in the Margins of Kusinsko-Kopanskaya Layered Intrusion (South Urals, Russia) / S. Stepanov, R. Palamarchuk, A. Kutyrev, E. Lepekhina, L. Sharpenok, E. Shagalov, E. Minervina // *Minerals.* – 2024. – Vol. 14. – No. 5. – P. 478.
164. Stewart, E. M. Could Metamorphic Degassing Dominate the Proterozoic Carbon Cycle? / Stewart E. M., Penman D. E. // *AGU Fall Meeting Abstracts.* – 2023. – V. 2023. – №. 1552. – P. PP33D-1552.
165. Stifeeva, M.V. Vesuvianite, a New U–Pb Geochronometer Mineral for Dating Ore Deposits / M.V. Stifeeva, T.L. Panikorovskii, A.M. Larin, E.B. Salnikova, A.B. Kotov, V.V. Bortnikov // *Doklady Earth Sciences.* – 2024. – P. 1–6.

166. Strunz, H. Strunz mineralogical tables / H. Strunz, E.H. Nickel // Chemical-Structural Mineral Classification System. – Schweizerbart. – 2001. – Vol. 9.
167. Su, B.X. Crustal-derived versus mantle-derived carbonatites / B.X. Su, et al. // *Lithos.* – 2024. – Vol. 488. – P. 107826.
168. Sweeney, R. J. Carbonatite melt compositions in the Earth's mantle // *Earth and Planetary Science Letters.* – 1994. – V. 128. – №. 3-4. – P. 259-270.
169. Tan, W. Mineralization of the Tuwu Porphyry Cu deposit in eastern Tianshan, NW China: insights from in situ trace elements of chlorite and pyrite / W. Tan, Q. Mao, M. Yu, et al. // *Frontiers in Earth Science.* – 2021. – Vol. 9. – P. 648177.
170. Tian, Z.D. Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China / Z.D. Tian, C.B. Leng, X.C. Zhang, T. Zafar, L.J. Zhang, W. Hong, C.K. Lai // *Ore Geol. Rev.* – 2019. – V. 112. – P. 103016.
171. Tiepolo, M. Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients / M. Tiepolo, R. Oberti, R. Vannucci // *Chemical Geology.* – 2002. – Vol. 191. – No. 1-3. – P. 105-119.
172. Verhulst, A. Petrological and geochemical (trace elements and Sr–Nd isotopes) characteristics of the Paleozoic Kovdor ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion (Kola Peninsula, NW Russia) / A. Verhulst, E. Balaganskaya, Y. Kirnarsky, D. Demaiffe // *Lithos.* – 2000. – V. 51. – No. 1–2. – P. 1–25.
173. Vladykin, N.V. Types of carbonatites: Geochemistry, genesis and mantle sources / N.V. Vladykin, F. Pirajno // *Lithos.* – 2021. – V. 386–387. – P. 105982.
174. Walter, B. F. (2021). Fluids associated with carbonatitic magmatism: A critical review and implications for carbonatite magma ascent. / Walter, B. F., Giebel, R. J., Steele-MacInnis, M., Marks, M. A., Kolb, J., & Markl, G. // *Earth-Science Reviews.* – V. 215. – P. 103509.
175. Wang, Z.Y. Carbonatite-related REE deposits: An overview / Z.Y. Wang, H.R. Fan, L. Zhou, K.F. Yang, H.D. She // *Minerals.* – 2020. – V. 10. – No. 11. – P. 965.
176. Warr, L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineralogical Magazine.* – 2021. – V. 85. – №. 3. – P. 291–320.
177. Wei, Q.D. In situ Sr–Nd isotope analysis of vesuvianite by LA-MC-ICP-MS: methodology and application / Q.D. Wei, Y.H. Yang, H. Wang, S.T. Wu, M. Yang, C. Huang, L. Xu, L.W. Xie, J.H. Yang, F.Y. Wu // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2024. – V. 39. – No. 5. – P. 1284–1301.
178. Wei, Q.D. In situ U–Pb geochronology of vesuvianite by LA-SF-ICP-MS / Q.D. Wei, M. Yang, R.L. Romer, H. Wang, Y.H. Yang, Z.F. Zhao, S.T. Wu, L.W. Xie, C. Huang, L. Xu, J.H. Yang, F.Y. Wu // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2022. – V. 37. – No. 1. – P. 69–81.

179. Wickramasinghe, W. An unusual occurrence of carbonatites derived from the crust in the UHT granulite facies metamorphic terrain of Sri Lanka / W. Wickramasinghe, et al. // *Precambrian Research*. – 2024. – V. 410. – P. 107502.
180. Woolley, A.R. Carbonatites: Nomenclature, average compositions, and element distribution / A.R. Woolley, D.R.C. Kempe, K. Bell // *Carbonatites: Genesis and Evolution*. – London: Unwin Hyman. – 1989. – P. 1–14.
181. Xiang, L. Polygenetic titanites constraining the genesis of Neoproterozoic leucocratic-dyke-hosted U mineralization at the western margin of the Yangtze Block / L. Xiang, J. Guo, M. Yin, et al. // *Lithos*. – 2023. – V. 438. – P. 107008.
182. Xing, L. Vesuvianite: A potential U-Pb geochronometer for skarn mineralization – a case study of tungsten and tin deposits in South China / L. Xing, J. Peng, Y. Lv, Y. Tang, J. Gao // *Chemical Geology*. – 2022. – V. 607. – P. 121017.
183. Yang, Y.H. U-Pb age determination of schorlomite garnet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry / Y.H. Yang, F.Y. Wu, J.H. Yang, R.H. Mitchell, Z.F. Zhao, L.W. Xie, C. Huang, Q. Ma, M. Yang, H. Zhao // *J. Analyt. Atom. Spectrom.* – 2018. – V. 33. – No. 2. – 231-239
184. Yaxley, G.M. Carbonatites: classification, sources, evolution, and emplacement. / G.M. Yaxley, M. Anenburg, S. Tappe, S. Decree, T. Guzmics. // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. – 2022. – V. 50. – No. 1. – P. 261-293.

ПРИЛОЖЕНИЕ А**Координаты мест отбора образцов**

Таблица А.1 – Координаты с мест отбора образцов.

Минеральная копь	Координаты
Зеленцовская	55°20'16" с.ш., 59°42'27" в.д.
Николае-Максимилиановская	55°19'14" с.ш., 59°40'58" в.д.
Ахматовская	55°18'15" с.ш., 59°39'21" в.д.
Перовскитовая	55°14'30" с.ш., 59°33'30" в.д.
Прасковье-Евгеньевская	55°11'30" с.ш., 59°30'33" в.д.
Шишимская	55°10'39" с.ш., 59°28'58" в.д.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Список сокращений и аббревиатур

Таблица Б.1 – Сокращения и аббревиатуры минералов.

Сокращения			
HREE	тяжелые редкоземельные элементы		
LREE	легкие редкоземельные элементы		
REE	редкоземельные элементы		
Аббревиатуры минералов			
Act	актинолит	Mag	магнетит
Adr	андрадит	Mfr	магнезиоферрит
Amp	минералы группы амфиболов (роговых обманок)	Mtc	монтичеллит
Ap	минералы группы апатита	Ol	минералы группы оливина
Brc	брусит	Pl	плагиоклаз
Cal	кальцит	Prv	перовскит
Chl	минералы группы хлоритов	Qz	кварц
Chu	клиногумит	Spl	шпинель
Clc	клинохлор	Srp	серпентин
Cpx	клинопироксен ряда диопсид-геденбергит	Tr	тремолит
Czo	клиноцоизит	Ttn	титанит
Di	диопсид	Ves	везувиан
Dol	доломит	Zrn	циркон
Ep	минералы группы эпидота		
Fo	форстерит		
Grt	гранаты ряда гроссуляр-андрадит		
Ldw	людовигит		

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Химический состав породообразующих минералов

Таблица В.1 – Химический состав минералов силикатно-карбонатных пород из Зеленцовской копи.

ППШ	№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	ZnO	NiO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	SO ₃	V ₂ O ₅	Total
ЗК-1	010	33.05	2.05	1.96	0.26	27.89	-	0.41	34.37	-	-	-	-	-	-	-	99.99
	011	-	-	-	-	-	-	-	53.41	-	-	-	-	-	-	-	53.41
	012	29.30	-	16.41	-	1.85	-	32.42	-	-	-	-	-	-	-	-	79.98
	013	41.72	-	-	-	1.25	0.39	56.65	-	-	-	-	-	-	-	-	100.01
ЗК-2	016	-	58.45	-	-	0.50	-	-	41.79	-	-	-	-	-	-	-	100.74
	017	-	-	-	-	-	-	-	54.23	-	-	-	-	-	-	-	54.23
	018	-	-	0.68	-	79.03	0.64	13.63	-	-	-	-	-	-	-	-	93.98
	020	10.19	-	-	-	-	-	-	54.73	-	-	0.32	18.24	1.46	14.07	0.99	100.00
ЗК-3	020	-	-	64.07	1.32	7.10	-	27.14	-	0.37	-	-	-	-	-	-	100.00
	021	-	0.80	1.16	-	76.01	0.84	11.64	-	-	-	-	-	-	-	-	90.45
ЗК-11	001	41.06	-	-	-	1.43	0.14	56.17	0.22	-	-	-	-	-	-	-	99.02
	002	-	-	-	-	-	-	-	57.88	-	-	-	-	-	-	-	57.88
	003	0.19	-	0.68	-	80.62	0.56	11.59	-	-	-	-	-	-	-	-	93.64
	004	32.40	-	18.67	-	2.00	0.13	35.46	0.20	-	-	-	-	-	-	-	88.86
ЗК-4	011	-	58.01	-	-	0.58	-	-	41.41	-	-	-	-	-	-	-	100.00
	012	4.95	-	-	-	-	-	-	54.17	-	-	0.78	32.24	1.02	6.16	0.67	99.99
	013	42.25	-	-	-	0.88	0.17	56.69	-	-	-	-	-	-	-	-	99.99
	014	41.26	0.21	-	-	0.88	0.20	38.22	0.20	-	-	-	-	0.10	-	-	81.07
	015	-	-	-	-	0.21	-	-	54.60	-	-	-	-	-	-	-	54.81
ЗК-10	013	41.85	-	-	-	1.52	-	56.22	-	-	-	-	-	-	-	-	99.59
	014	33.65	2.83	2.97	0.32	25.26	-	0.77	34.21	-	-	-	-	-	-	-	100.01
	015	33.31	2.24	1.24	-	28.45	-	0.51	34.25	-	-	-	-	-	-	-	100.00
	016	31.48	-	17.39	-	1.94	0.16	33.22	-	-	-	-	-	-	-	-	84.19
	017	32.57	3.73	2.18	0.45	25.34	-	0.87	34.87	-	-	-	-	-	-	-	100.01
	018	4.56	-	-	-	-	-	-	55.53	-	-	-	32.52	1.28	4.80	1.31	100.00
	019	-	-	-	1.17	79.03	1.67	6.84	-	-	4.28	-	-	-	-	-	92.99

Таблица В.2 – Химический состав минералов пород со скарновыми минеральными ассоциациями из Николае-Максимилиановской копи.

ППШ	№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₅	Total
НМ-3	34	37.81	0.95	13.23	-	12.64	0.14	-	35.24	-	-	-	100.01
	35	37.96	0.88	12.35	-	12.80	0.14	-	35.86	-	-	-	99.99
	36	36.89	0.82	8.43	-	19.20	0.30	0.19	34.18	-	-	-	100.01
	37	35.79	0.76	5.77	-	22.89	0.15	-	34.48	-	-	-	99.84
	38	52.98	0.45	2.07	4.05	-	0.17	14.86	25.31	-	-	-	99.89
	39	54.65	0.10	0.43	3.81	-	0.04	15.46	25.51	-	-	-	100.00
НМ-7	17	30.63	38.42	1.66	0.52	-	-	-	28.77	-	-	-	100.00
	18	31.02	37.83	1.79	0.59	-	-	-	28.77	-	-	-	100.00
	19	37.77	0.66	11.60	14.28	-	0.30	-	35.39	-	-	-	100.00
	20	35.51	0.95	6.72	19.47	-	0.34	-	32.83	-	-	0.23	96.05
	21	54.44	-	0.49	3.72	-	0.22	15.94	25.09	-	-	-	99.90
НМ-9	18	52.91	-	1.37	7.56	-	0.39	13.59	24.17	0.48	-	-	100.47
	19	54.84	-	0.28	4.42	-	0.13	15.33	25.26	-	-	-	100.26
	20	37.25	0.15	24.34	-	11.63	-	-	23.34	-	-	-	96.71
	21	36.71	-	23.29	-	13.30	0.29	-	23.04	-	-	-	96.63
	22	48.03	0.24	7.80	-	8.13	0.24	16.95	13.22	1.45	0.20	-	96.26
	23	41.39	0.22	13.41	-	14.86	0.20	12.06	12.54	2.34	0.51	-	97.53
	24	27.04	-	19.21	-	14.06	0.14	23.85	-	-	-	-	84.30
	25	30.88	38.84	1.37	-	0.75	0.11	-	28.24	-	-	-	100.19
	26	53.92	0.11	2.99	-	8.47	0.22	18.48	12.93	0.76	0.12	-	98.00
НМ-10	5	30.16	37.89	2.17	-	0.90	-	-	28.31	-	-	-	99.43
	6	29.69	38.56	1.54	-	1.27	-	-	27.79	-	-	-	98.85
	7	30.14	37.37	2.36	-	1.27	-	-	28.85	-	-	-	99.99
	8	54.74	-	0.24	-	3.40	0.27	16.02	25.34	-	-	-	100.01
	9	37.62	0.11	25.04	-	11.60	0.14	-	23.55	-	-	-	98.06
	10	37.88	0.14	23.35	-	14.18	0.14	-	24.26	-	-	-	99.95

Таблица В.3 – Химический состав минералов пород со скарновыми минеральными ассоциациями из Ахматовской копи.

Sample	Spot	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	F	ZrO ₂	HfO ₂	Total
AXM-1	1	30.80	38.29	1.60	0.46	-	-	28.85	-	-	-	-	-	-	100.00
	2	30.32	39.43	1.03	0.48	-	-	28.74	-	-	-	-	-	-	100.00
	3	30.36	39.17	1.06	0.31	-	-	29.11	-	-	-	-	-	-	100.01
	4	36.41	0.84	9.84	16.36	0.37	-	36.19	-	-	-	-	-	-	100.01
	5	-	-	-	0.04	0.03	-	60.01	-	-	-	-	-	-	60.08
	6	30.63	0.00	22.59	12.24	0.17	26.34	-	-	-	-	-	-	-	91.97
AXM-4	1	30.26	39.46	1.09	0.37	-	-	28.82	-	-	-	-	-	-	100.00
	2	36.53	1.15	9.70	16.33	0.35	0.16	35.77	-	-	-	-	-	-	99.99
	3	-	-	-	-	0.01	0.20	58.85	-	-	-	-	-	-	59.06
	4	37.08	0.64	14.47	4.64	0.07	3.82	39.30	-	-	-	-	-	-	100.02
	5	27.56	-	19.79	11.95	-	23.82	0.13	-	-	-	-	-	-	83.25
	11	30.06	40.26	1.02	0.30	-	-	29.19	-	-	-	-	-	-	100.83
	12	30.10	39.69	0.90	0.16	-	-	29.16	-	-	-	-	-	-	100.01
	13	28.85	40.05	0.94	0.29	-	-	28.79	-	-	-	-	-	-	98.92
AXM-3	51	-	-	-	-	-	-	53.65	-	44.85	0.31	1.19	-	-	100.00
	52	37.15	0.78	10.10	15.99	0.35	-	35.63	-	-	-	-	-	-	100.00
	53	36.62	0.60	9.82	16.06	0.12	0.21	36.57	-	-	-	-	-	-	100.00
	54	33.24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	65.96	0.80	100.00
	56	-	-	-	-	-	-	54.29	-	44.10	0.25	1.36	-	-	100.00
	57	32.54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67.29	0.17	100.00

Продолжение таблицы В.3

Sample	Spot	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	F	ZrO ₂	HfO ₂	Total
AXM-7	4	31.34	39.01	0.44	1.22	-	-	28.41	-	-	-	-	-	-	100.42
	5	30.06	39.39	0.17	1.21	-	-	29.16	-	-	-	-	-	-	99.99
	6	30.49	39.92	0.23	0.49	-	-	28.53	-	-	-	-	-	-	99.66
	7	54.74	-	-	0.41	-	16.66	26.94	-	-	-	-	-	-	98.75
	8	54.82	0.08	-	0.53	-	17.37	27.20	-	-	-	-	-	-	100.00
	9	54.54	0.09	-	0.56	-	17.07	26.57	-	-	-	-	-	-	98.83
	10	54.56	-	0.41	3.31	0.15	15.84	26.75	-	-	-	-	-	-	101.02
	11	54.14	0.10	0.70	2.90	-	15.07	26.59	-	-	-	-	-	-	99.50
	12	55.16	0.03	0.10	1.93	0.14	16.02	26.61	-	-	-	-	-	-	99.99
	13	54.40	-	0.10	1.42	-	16.83	27.41	-	-	-	-	-	-	100.16
	14	29.26	-	18.12	8.39	0.11	26.43	-	0.19	-	-	-	-	-	82.50
	15	27.76	0.16	20.59	6.75	-	26.48	-	0.16	-	-	-	-	-	81.90
	16	28.15	0.12	18.08	8.62	0.20	25.47	0.15	-	-	-	-	-	-	80.79

Таблица В.4 – Химический состав минералов пород из Перовскитовой копи.

ППШ	№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	F	Total
ПРВ-1	4	-	59.00	-	0.28	-	-	40.73	-	-	100.01
	5	41.30	-	-	2.56	0.32	55.83	-	-	-	100.01
	6	32.12	-	13.01	2.18	0.17	34.50	-	-	-	81.98
	7	-	-	-	0.02	-	0.36	49.13	-	-	49.51
	8	-	59.29	-	-	-	-	40.71	-	-	100.00
	9	-	59.30	-	0.24	-	-	40.46	-	-	100.00
	10	42.05	-	-	1.84	0.41	55.71	-	-	-	100.01
	11	41.59	-	-	2.55	0.20	55.65	-	-	-	99.99
	15	-	-	-	83.87	-	1.82	-	-	-	85.69
ПРВ-2	46	42.39	-	-	1.20	0.15	56.26	-	-	-	100.00
	47	41.56	-	-	2.60	0.28	55.35	0.21	-	-	100.00
	48	41.30	-	-	2.76	0.23	55.70	-	-	-	99.99
	49	-	-	-	-	0.24	0.58	52.05	-	-	52.87
ПРВ-3	32	37.33	5.24	-	2.61	0.46	54.63	-	-	-	100.27
	33	38.72	4.88	-	2.31	0.25	54.97	-	-	-	101.13
	34	37.45	5.21	-	2.36	0.35	54.62	-	-	-	99.99
	35	-	-	-	-	-	0.51	52.21	-	-	52.72
	36	34.30	-	14.57	2.99	0.17	37.98	-	-	-	90.01
	37	40.60	-	4.60	3.49	0.11	40.44	-	-	-	89.24
	38	0.30	-	-	-	-	-	53.56	45.73	0.41	100.00
ПРВ-4	24	37.43	5.11	-	3.37	-	52.84	-	-	-	98.75
	25	34.01	-	13.07	2.23	-	35.67	0.15	-	-	85.13
	26	-	-	-	0.28	-	0.44	50.48	-	-	51.20
	27	-	58.71	-	0.82	-	-	40.47	-	-	100.00
	28	-	59.02	-	0.20	-	-	40.78	-	-	100.00
	29	36.57	5.34	-	3.69	0.37	53.01	-	-	-	98.98
	30	41.68	-	-	2.00	0.12	56.20	-	-	-	100.00
	31	37.03	4.97	-	3.72	0.37	53.90	-	-	-	99.99

Таблица В.5 – Химический состав минералов из силикатно-карбонатных пород (ПЕ-3, ПЕ-5) и скарнов (ПЕ-2, ПЕ-7) Прасковье-Евгеньевской копи.

Sample	Spot	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Cl	F	V ₂ O ₅	Total
ПЕ3	8	-	-	-	-	-	-	0.79	54.07	-	-	-	-	54.86
	9	-	-	-	-	-	-	0.35	55.96	-	-	-	-	56.31
	10	-	-	-	-	-	-	20.73	31.63	-	-	-	-	52.36
	11	-	-	17.15	0.82	-	-	32.70	-	-	-	-	-	50.67
	12	-	-	-	5.48	85.43	1.07	7.54	-	-	-	-	0.46	99.98
ПЕ5	2	-	-	-	-	46.65	-	33.12	-	-	-	-	-	79.77
	3	-	-	-	-	-	-	20.00	30.79	-	-	-	-	50.79
	4	36.03	-	13.35	-	2.60	-	37.20	-	-	-	-	-	89.18
	5	38.31	0.40	0.14	-	0.63	-	58.58	-	-	-	1.94	-	100.00
ПЕ2	22	34.89	1.77	2.37	-	26.85	0.10	0.19	33.83	-	-	-	-	100.00
	23	36.89	1.36	15.58	-	3.82	-	3.97	37.44	-	-	-	-	99.06
	24	36.28	1.35	10.34	-	9.03	0.18	4.15	35.94	-	-	-	-	97.27
	25	0.71	-	0.06	-	-	-	-	56.92	41.34	-	-	-	99.03
	26	33.47	0.16	15.42	-	1.49	-	33.52	0.21	-	-	-	-	84.27
ПЕ7	15	38.56	1.92	14.69	-	2.17	-	3.96	36.71	-	0.84	-	-	98.85
	16	36.85	1.85	13.36	-	5.12	-	3.35	36.05	-	-	-	-	96.58
	17	37.23	2.27	10.12	-	9.30	0.25	3.63	36.28	-	-	-	-	99.08
	18	0.59	-	-	-	0.28	-	-	56.16	42.98	-	-	-	100.01
	19	0.84	-	-	-	0.10	-	-	56.51	41.72	-	-	-	99.17
	20	35.05	1.77	2.27	-	27.45	0.18	0.37	33.49	-	-	-	-	100.58
	21	32.83	-	15.49	-	1.61	-	33.90	0.23	-	-	-	-	84.06

Таблица В.6 – Химический состав минералов из силикатно-карбонатных пород (ШК-6, ШК-10) и скарнов (ШК-13, ШК-9) Шишимской копи.

Samp	Spot	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na2O	P2O5	Cl	SO3	V2O5	Total
SHK6	1	32.96	-	18.40	0.98	-	36.62	-	-	-	-	-	-	88.96
	2	38.82	1.03	-	0.82	0.14	57.18	0.21	-	-	-	-	-	98.20
	4	34.50	1.83	1.37	25.40	0.11	0.41	33.82	-	-	-	-	-	97.44
	5	35.21	1.96	1.13	25.39	0.18	0.54	33.91	-	-	-	-	-	98.32
	6	38.15	-	-	3.39	-	23.43	35.35	-	-	-	-	-	100.32
	7	37.33	-	-	3.50	0.28	23.40	34.58	-	-	-	-	-	99.09
	8	39.51	1.04	-	0.52	0.31	59.12	-	-	-	-	-	-	100.50
SHK13	3	55.79	-	-	0.15	-	18.52	25.54	-	-	-	-	-	100.00
	5	-	-	-	-	-	-	54.63	-	-	-	-	-	54.63
	6	34.94	3.56	1.29	24.85	-	0.76	34.60	-	-	-	-	-	100.00
	7	34.87	-	16.30	1.12	-	36.28	-	-	-	-	-	-	88.57
	8	42.15	-	-	0.31	0.64	56.90	-	-	-	-	-	-	100.00
	10	42.38	-	-	0.28	0.59	56.76	-	-	-	-	-	-	100.01
SHK9	6	39.01	-	17.51	3.55	-	2.59	36.80	0.20	-	0.34	-	-	100.00
	7	5.31	-	0.25	92.38	-	0.95	1.11	-	-	-	-	-	100.00
	8	0.55	-	0.74	98.41	-	-	0.31	-	-	-	-	-	100.01
	9	37.76	-	6.58	20.56	-	-	35.10	-	-	-	-	-	100.00
	10	38.59	0.37	14.27	10.42	1.02	-	35.34	-	-	-	-	-	100.01
	11	20.24	-	31.25	2.45	0.54	24.00	0.15	-	-	-	-	-	78.63
SHK10	21	-	-	-	-	-	-	53.77	-	-	-	-	-	53.77
	22	38.28	1.80	-	0.13	0.89	57.14	0.19	-	-	-	-	-	98.43
	23	36.45	0.86	0.12	26.41	0.19	0.25	33.83	-	-	-	-	-	98.11
	24	5.89	-	-	-	-	-	55.91	-	28.80	0.64	7.49	0.45	99.18
	25	36.33	-	15.32	0.93	-	38.26	0.22	-	-	-	-	-	91.06
	26	38.28	-	-	3.49	-	24.09	35.56	-	-	-	-	-	101.42

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Химический состав гранатов

Таблица Г.1 – Химический состав гранатов из скарнов по главным элементам (мас. %).

Копь	Ахматовская					Прасковье-Евгеньевская					Николае-Максимилиановская			Зеленцовская	
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	36.14	37.44	36.71	36.72	36.38	34.99	36.61	35.54	35.92	35.08	35.90	36.16	36.05	37.96	36.80
TiO ₂	0.87	0.72	1.02	0.42	0.88	0.72	1.47	1.50	1.83	1.22	0.89	0.76	1.20	-	0.16
Al ₂ O ₃	10.67	11.02	9.40	12.13	10.46	5.87	7.98	8.20	8.56	6.91	7.50	7.49	7.48	17.94	13.32
Fe ₂ O ₃	16.86	15.09	17.75	15.07	16.69	22.40	18.88	18.82	17.83	21.19	20.32	20.66	20.49	9.01	13.61
MnO	0.41	0.56	0.35	0.43	0.42	0.66	0.52	0.54	0.62	0.34	0.14	0.53	0.23	0.56	0.66
MgO	0.15	-	0.04	0.02	0.16	0.15	-	0.21	0.18	-	-	-	0.05	-	-
CaO	34.89	35.49	34.72	34.38	34.83	35.21	34.54	35.19	35.06	34.41	34.86	34.11	34.28	34.53	35.46
Сумма	99.99	100.32	99.99	99.17	99.82	100.00	100.00	100.00	100.00	99.15	99.61	99.71	99.78	100.00	100.01
Позиция X, ф.к.															
Ca	2.99	3.02	2.99	2.95	2.99	3.08	3.00	3.05	3.03	3.03	3.04	2.98	2.99	2.86	3.00
Mg	0.02	-	-	-	0.02	0.02	-	0.03	0.02	-	-	-	0.01	-	-
Mn	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.02	0.01	0.04	0.02	0.04	0.04
Fe	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-
Сумма	3.04	3.05	3.01	2.99	3.04	3.15	3.04	3.12	3.09	3.05	3.05	3.02	3.02	3.00	3.04
Позиция Y, ф.к.															
Fe	1.01	0.90	1.01	0.90	1.01	1.38	1.15	1.14	1.08	1.31	1.25	1.27	1.26	0.42	0.81
Al	0.90	1.00	0.84	1.08	0.89	0.43	0.72	0.65	0.71	0.56	0.65	0.67	0.66	1.58	1.14
Ti	0.05	0.04	0.06	0.02	0.05	0.04	0.09	0.09	0.11	0.08	0.05	0.05	0.07	-	0.01
Сумма	1.96	1.94	1.91	2.00	1.95	1.85	1.96	1.88	1.90	1.95	1.95	1.99	1.99	2.00	1.96
Позиция Z, ф.к.															
Si	2.89	2.97	2.95	2.94	2.91	2.86	2.96	2.87	2.90	2.89	2.93	2.95	2.94	2.94	2.90
Al	0.11	0.03	0.05	0.06	0.09	0.14	0.04	0.13	0.10	0.11	0.07	0.05	0.06	0.06	0.10
Сумма	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00

Таблица Г.2 – Содержание редких и редкоземельных элементов (ppm) в гранатах из скарнов

Копь	Ахматовская					Прасковье-Евгеньевская					Николае-Максимилиановская			Зеленцовская	
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
La	0.11	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.06	0.04	0.06	0.10	0.02	0.03	0.15	0.01	0.02
Ce	0.11	0.02	0.01	0.03	0.03	0.15	0.10	0.13	0.17	0.20	0.07	0.12	0.27	0.01	0.03
Pr	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02
Nd	0.25	0.08	0.24	0.26	0.76	-	0.04	0.09	0.11	0.08	0.14	0.13	0.23	0.25	0.89
Sm	0.90	0.77	0.86	1.63	3.60	0.04	0.08	0.09	0.18	0.09	0.44	0.73	0.60	0.91	2.50
Eu	1.72	1.77	2.12	2.78	4.47	0.13	0.22	0.26	0.32	0.17	0.29	1.00	0.80	1.20	0.78
Gd	4.93	4.72	6.27	6.86	11.2	0.26	0.42	0.48	0.36	0.15	1.20	3.61	2.47	1.16	2.44
Tb	1.16	1.09	1.17	1.22	1.7	0.11	0.18	0.22	0.16	0.12	0.31	0.88	0.49	0.15	0.19
Dy	5.96	6.12	6.79	6.59	8.00	1.23	1.55	1.63	1.62	1.76	1.99	6.17	3.27	0.80	0.91
Ho	1.04	1.10	1.07	1.09	1.19	0.28	0.41	0.44	0.44	0.64	0.43	1.25	0.51	0.09	0.15
Er	2.76	2.78	2.62	2.72	3.10	1.03	1.68	1.69	1.82	2.62	1.42	3.35	1.79	0.28	0.26
Yb	2.34	2.49	2.29	2.18	2.61	1.44	2.11	1.95	2.17	3.56	1.77	3.57	1.67	0.59	0.21
Lu	0.36	0.41	0.50	0.45	0.51	0.20	0.26	0.27	0.32	0.37	0.17	0.47	0.23	0.13	0.09
Ti	4672	4929	4604	5086	5514	8532	11970	12762	12643	10786	6529	6071	7063	1794	437
V	375	355	370	379	380	1296	1485	1551	1734	1905	1560	1461	1439	195	96.7
Cr	163	170	135	109	77.0	644	136	176	185	166	2421	2377	431	4.81	2.87
Y	30.0	29.6	30.3	29.6	35.9	8.44	11.8	12.2	12.4	20.2	18.2	47.5	22.3	2.73	3.06
Zr	21.9	24.1	22.9	24.5	27.8	30.3	41.1	47.8	41.8	37.5	29.2	39.8	34.3	6.18	3.57
Nb	0.34	0.29	0.30	0.32	0.43	0.70	1.12	1.82	1.44	0.70	0.26	0.21	0.24	5.80	1.13
Ba	1.5	0.74	0.90	1.88	3.30	3.20	2.86	2.52	3.17	3.32	-	-	-	0.59	0.36
Hf	2.22	2.82	3.05	3.15	3.43	1.42	1.85	2.04	1.97	1.99	3.53	5.29	3.53	0.40	0.33
U	0.10	0.13	0.20	0.24	0.24	0.05	0.04	0.03	0.07	0.1	0.08	0.16	0.14	0.03	0.05
Ce/Ce*	0.44	0.50	0.31	0.54	0.35	2.02	-	2.24	1.84	1.34	1.05	1.42	1.08	0.24	0.45
Eu/Eu*	2.49	2.83	2.79	2.54	2.14	3.97	3.54	3.85	3.83	4.48	1.22	1.88	2.02	3.54	0.97

Таблица Г.3 – Химический состав гранатов из силикатных мраморов по главным элементам (мас. %).

Копь	Зеленцовская				Прасковье-Евгеньевская					Шишимская					Перовскитовая копь			
№	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
SiO ₂	32.0 3	32.9 9	34.93	33.47	34.0 7	34.2 4	33.7 1	33.7 9	34.0 3	35.06	34.6 5	35.0 7	34.5 7	34.64	32.3 8	33.03	32.2 4	32.5 4
TiO ₂	6.23	2.28	2.22	2.53	2.98	2.71	3.08	2.68	2.64	1.38	1.47	1.78	1.71	1.87	6.43	6.45	5.73	5.58
Al ₂ O ₃	3.06	1.56	2.58	2.72	1.64	1.45	1.43	1.34	1.19	0.89	0.92	1.2	0.92	0.94	2.97	2.85	2.77	0.75
Fe ₂ O ₃	23.5 3	28.4 2	25.87	27.15	26.3 4	26.7 7	26.6 8	27.3	26.6 5	28.36	29.0 8	27.7 4	28.2 7	29.14	22.4 2	22.19	22.5 6	22.7 4
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.08	0.25	0.01	-
MgO	0.96	0.22	0.27	0.23	0.42	0.16	0.45	0.32	0.39	0.25	0.57	0.51	0.45	0.53	0.5	0.72	0.6	0.58
CaO	34.1 9	34.5 3	34.14	34.02	34.5 5	34.6 6	34.6 5	34.5 6	35.1	34.07	33.3 1	33.7	34.0 7	33.95	34.3 7	35.37	34.7 2	34.2 1
Сумм а	100	100	100.0 1	100.1 2	100	99.9 9	100	99.9 9	100	100.0 1	100	100	99.9 9	101.0 7	99.1 5	100.8 6	98.6 3	96.4
Позиция X, ф.к.																		
Ca	3.05	3.11	3.05	3.04	3.09	3.11	3.11	3.10	3.15	3.06	3.00	3.02	3.06	3.02	3.09	3.12	3.14	3.18
Mg	0.12	0.03	0.03	0.03	0.05	0.02	0.06	0.04	0.05	0.03	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.09	0.08	0.07
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.02	-	-
Сумм а	3.17	3.14	3.08	3.07	3.14	3.13	3.17	3.14	3.2	3.09	3.07	3.08	3.12	3.09	3.16	3.23	3.22	3.25
Позиция Y, ф.к.																		
Fe	1.47	1.8	1.62	1.71	1.66	1.69	1.68	1.72	1.68	1.79	1.84	1.75	1.78	1.82	1.42	1.38	1.43	1.48
Al	-	-	0.16	0.06	0.01	0.01	-	-	-	0.03	-	0.06	-	-	0.01	-	-	-
Ti	0.39	0.14	0.14	0.16	0.19	0.17	0.19	0.17	0.19	0.09	0.09	0.11	0.11	0.12	0.41	0.4	0.36	0.36
Сумм а	1.86	1.94	1.92	1.93	1.86	1.87	1.87	1.89	1.87	1.91	1.93	1.92	1.89	1.94	1.84	1.78	1.79	1.84
Позиция Z, ф.к.																		
Si	2.67	2.77	2.91	2.79	2.85	2.87	2.82	2.83	2.85	2.94	2.91	2.94	2.9	2.88	2.72	2.72	2.72	2.82
Al	0.3	0.15	0.09	0.21	0.15	0.13	0.14	0.13	0.12	0.06	0.09	0.06	0.09	0.09	0.28	0.28	0.28	0.08
Сумм а	2.97	2.92	3.00	3.00	3.00	3.00	2.96	2.96	2.97	3.00	3.00	3.00	2.99	2.97	3.00	3.00	3.00	2.90

Таблица Г.4 – Содержание редких и редкоземельных элементов (ppm) в гранатах из силикатных мраморов.

Копь	Зеленцовская				Прасковье-Евгеньевская					Шишимская					Перовскитовые копи			
№	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
La	1.97	0.26	0.21	0.60	0.15	0.37	0.57	0.30	0.17	0.56	0.49	0.49	0.54	0.64	1.39	2.07	1.6	1.05
Ce	23.2	2.99	1.56	5.48	1.11	2.74	4.37	2.47	1.25	4.04	4.06	3.54	3.90	4.02	9.07	8.98	8.8	7.99
Pr	6.77	1.17	0.63	2.22	0.41	1.18	1.67	1.05	0.56	1.29	1.32	1.34	1.41	1.49	2.98	3.51	3.1	3.07
Nd	71.3	15.7	9.17	26.7	4.06	13.3	17.9	11.5	5.59	14.9	15.2	17.2	17.0	16.4	35.4	37.2	34.8	31.7
Sm	36.9	14.6	6.61	15.0	4.19	9.98	13.9	9.33	5.01	13.0	13.5	14.2	15.1	14.6	28.7	29.5	27.5	24.4
Eu	13.05	7.78	3.31	5.98	2.54	5.90	7.52	5.31	3.18	8.70	8.57	9.28	9.35	9.60	22.5	21.3	20.5	17.6
Gd	37.5	26.7	8.45	16.2	6.80	17.2	18.5	14.7	7.95	22.2	22.5	25.5	27.3	25.5	43.4	42.7	38.8	30.3
Tb	6.99	5.05	1.71	2.78	1.62	4.38	4.25	3.59	2.06	3.77	3.85	4.61	4.69	4.74	8.19	8.09	7.03	4.8
Dy	33.2	30.0	11.6	19.6	12.2	30.5	27.5	25.8	15.0	25.8	24.4	30.4	33.8	33.0	49.9	49.1	40.9	26.9
Ho	5.97	6.12	3.14	3.74	2.87	7.70	6.15	6.25	3.61	4.70	4.89	4.96	5.87	6.54	10.8	10.5	8.7	5.3
Er	15.8	17.0	11.7	13.8	10.4	24.4	18.2	18.7	12.8	14.1	14.9	15.7	19.1	18.3	34.3	33.2	28.1	17.8
Yb	11.7	14.4	17.4	17.0	12.4	29.6	18.9	21.7	16.4	13.5	13.7	14.5	16.1	16.5	34.7	33.7	27.7	14.9
Lu	1.79	2.09	2.32	2.49	1.72	3.64	2.90	3.00	2.05	2.25	2.08	2.40	2.60	2.52	4.69	4.65	3.79	2.02
Ti	5404	2330	2315	2256	2621	2564	2644	2605	2512	1305	1169	1466	1671	1627	5578	5707	5565	5410
	1	9	1	0	4	1	1	2	7	3	8	3	4	0	6	2	4	3
V	560	604	425	366	399	369	381	371	387	708	664	506	573	614	1370	1383	1359	1323
Cr	26.0	22.7	15.4	18.5	44.5	73.2	79.7	89.4	52.4	21.0	23.7	20.4	32.7	27.8	27.4	51.6	31.6	15.9
Y	138	151	120	152	133	319	254	260	153	146	145	163	184	193	449	461	382	235
Zr	224	507	292	230	895	1389	1382	1027	875	843	792	491	791	983	1477	1468	1389	1223
Nb	24.6	1.07	1.48	1.60	37.1	25.3	37.7	14.2	35.1	15.9	12.3	11.9	13.3	13.8	35.6	34.8	37.6	42.4
Ba	1.23	0.48	-	-	1.50	4.60	6.44	8.40	1.83	-	-	-	-	-	0.89	1.15	0.78	0.31
Hf	13.0	20.8	9.65	11.3	21.1	40.1	36.5	28.3	20.7	21.2	21.4	17.3	22.7	27.2	45.7	44.5	40.3	30.7
U	2.25	0.40	0.32	0.32	1.57	3.69	4.09	4.08	2.18	0.21	0.33	0.40	0.21	0.21	25.9	25.8	24.8	22.6
Ce/Ce *	1.54	1.31	1.05	1.15	1.09	1.00	1.08	1.07	0.97	1.15	1.22	1.05	1.08	1.00	1.08	0.81	0.99	1.08
Eu/Eu *	1.07	1.20	1.35	1.17	1.45	1.37	1.43	1.38	1.53	1.56	1.50	1.49	1.40	1.52	1.94	1.83	1.92	1.98

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Химический состав титанита

Таблица Д.1 – Химический состав титанита из скарнов Ахматовской копи.

Образец	Ахм-12						851/7					
№	1–Ц	1–К	2–Ц	2–К	3–Ц	3–К	4–Ц	4–К	5–Ц	5–К	6–Ц	6–К
Оксиды главных элементов (мас.%)												
SiO ₂	30.11	30.27	30.37	30.16	29.87	30.70	30.68	30.07	29.72	29.64	29.67	30.61
TiO ₂	38.81	38.11	37.88	38.52	39.20	38.45	38.97	39.59	38.48	38.83	39.76	38.22
Al ₂ O ₃	1.67	1.70	1.69	1.54	1.59	1.46	1.27	1.20	1.29	1.38	1.32	1.89
FeO	0.68	0.58	0.48	0.62	0.55	0.50	0.47	0.61	0.61	0.45	0.29	0.49
CaO	28.73	29.33	29.09	29.16	28.79	28.90	28.60	28.52	28.74	29.70	28.96	28.78
Σ _{общ}	100.00	99.99	99.51	100.00	100.00	100.01	99.99	99.99	98.84	100.00	100.00	99.99
Формульные коэффициенты (O = 5)												
Si	0.98	0.99	1.00	0.99	0.98	1.00	1.00	0.98	0.98	0.97	0.97	1.00
Ti	0.95	0.94	0.94	0.95	0.96	0.94	0.96	0.97	0.96	0.96	0.98	0.94
Al	0.06	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07
Fe	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Ca	1.01	1.03	1.02	1.02	1.01	1.01	1.00	1.00	1.02	1.04	1.01	1.00
Σ _{катионов}	3.02	3.05	3.04	3.04	3.03	3.02	3.02	3.02	3.03	3.03	3.02	3.02

Таблица Д.2 – Редкоэлементный состав (ppm) титанита из скарнов Ахматовской копи.

Образец	Ахм-12						851/7					
№	1-Ц	1-К	2-Ц	2-К	3-Ц	3-К	4-Ц	4-К	5-Ц	5-К	6-Ц	6-К
V	306	308	292	504	147	147	461	384	371	349	555	404
Cr	21.6	47.6	21.6	18.0	27.8	24.7	14.2	13.5	35.2	25.2	13.8	22.3
Sr	82.8	89.2	82.4	88.8	92.8	94.1	88.8	87.00	92.9	87.4	80.4	79.0
Y	10.5	9.90	10.1	10.2	12.7	11.6	30.6	32.5	11.8	11.1	20.2	13.2
Zr	225	223	219	234	373	376	739	511	330	256	724	292
Nb	152	132	159	158	221	220	110	143	255	174	719	199
Ba	2.28	2.56	1.90	2.59	4.15	4.06	5.41	4.47	5.28	5.43	2.97	3.99
La	11.3	11.0	11.3	11.9	11.2	10.5	82.3	62.5	12.6	9.50	16.6	10.6
Ce	51.0	59.6	62.4	66.9	80.0	77.1	433	318	84.1	70.8	136	75.5
Pr	11.4	13.0	14.6	14.8	26.7	25.6	99.5	78.1	27.6	22.5	41.7	26.6
Nd	63.3	73.6	86.1	91.7	207	201	622	495	224	185	334	214
Sm	15.5	19.0	20.0	23.1	51.8	55.3	109	99.3	54.5	54.4	104	52.8
Eu	5.90	6.35	7.43	7.89	15.6	16.2	29.0	27.2	16.1	15.3	27.9	16.6
Gd	6.10	10.1	9.01	10.9	24.9	22.5	41.8	32.3	21.9	18.9	27.3	24.0
Dy	3.43	3.38	4.05	4.16	8.79	8.12	20.0	18.0	8.11	7.88	14.5	8.96
Er	0.56	0.71	0.46	0.91	1.13	1.03	3.34	2.53	1.91	1.27	2.29	1.42
Yb	0.46	0.34	0.40	0.38	1.89	1.19	2.41	2.63	1.75	0.63	1.84	1.12
Lu	0.16	0.12	0.17	0.20	0.31	0.32	0.74	0.75	0.31	0.25	0.59	0.34
Hf	7.69	7.03	6.98	6.21	11.2	12.2	18.0	13.0	9.67	7.25	21.3	8.53
Ta	4.15	3.15	3.21	3.01	5.51	5.31	2.38	3.53	6.84	4.60	14.1	5.42
Th	0.03	0.05	0.02	0.08	0.29	0.20	1.72	1.52	0.29	0.24	0.71	0.24
U	0.17	0.13	0.13	0.17	1.36	1.10	1.83	1.75	1.20	1.29	3.60	1.41
ΣREE	169	197	216	233	429	419	1444	1137	453	387	707	432
ΣLa-Nd	137	157	174	185	325	314	1237	954	348	288	528	327
ΣGd-Lu	10.7	14.6	14.1	16.5	37.0	33.2	68.3	56.2	34.0	29.0	46.5	35.9
LREE/HREE	12.8	10.7	12.4	11.2	8.78	9.48	18.1	17.0	10.3	9.93	11.4	9.11
Ce/Ce*	1.08	1.20	1.18	1.22	1.12	1.14	1.16	1.10	1.09	1.17	1.25	1.09
Eu/Eu*	1.85	1.40	1.69	1.52	1.32	1.40	1.30	1.46	1.42	1.45	1.59	1.42

Таблица Д.3 – Химический состав титанита из родингитоподобных пород Николае-Максимилиановской копи.

Образец	851/34									
№	7–Ц	7–К	8–Ц	8–К	9–Ц	9–К	10–Ц	10–К	11–Ц	11–К
Оксиды главных элементов (мас.%)										
SiO ₂	31.54	29.28	30.33	30.57	30.01	30.34	29.83	29.31	29.90	29.65
TiO ₂	38.52	39.32	39.45	38.57	39.57	38.77	39.87	38.82	38.06	39.61
Al ₂ O ₃	1.53	1.04	1.05	1.13	0.80	1.60	0.92	1.40	2.01	1.13
FeO	0.56	0.32	0.54	0.36	0.55	0.61	0.41	0.52	0.80	0.44
CaO	27.85	28.85	28.62	29.37	29.07	28.67	28.66	28.29	29.12	29.17
Σ _{общ}	100.00	98.81	99.99	100.00	100.00	99.99	99.69	98.34	99.89	100.00
Формульные коэффициенты (O = 5)										
Si	1.02	0.97	0.99	1.00	0.98	0.99	0.98	0.97	0.98	0.97
Ti	0.94	0.98	0.97	0.95	0.97	0.95	0.98	0.97	0.94	0.98
Al	0.06	0.04	0.04	0.04	0.03	0.06	0.04	0.05	0.08	0.04
Fe	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
Ca	0.97	1.02	1.00	1.03	1.02	1.00	1.01	1.01	1.02	1.02
Σ _{катионов}	3.01	3.02	3.01	3.03	3.02	3.02	3.02	3.01	3.04	3.02

Таблица Д.4 – Редкоэлементный состав (ppm) титанита из родингитоподобных пород Николае-Максимилиановской копи.

Образец	851/34									
№	7–Ц	7–К	8–Ц	8–К	9–Ц	9–К	10–Ц	10–К	11–Ц	11–К
V	613	365	569	1255	478	460	514	553	402	709
Cr	20.3	31.0	23.4	12.4	27.6	29.0	24.0	23.4	21.9	20.6
Sr	102	87.5	79.5	85.9	98.8	106	96.5	95.7	94.6	93.3
Y	340	527	424	215	390	432	322	311	576	444
Zr	418	240	296	226	357	570	314	334	253	199
Nb	186	442	313	184	217	519	282	242	417	165
Ba	4.80	6.65	4.30	2.56	17.2	3.53	2.64	2.64	2.84	2.73
La	0.59	0.43	0.40	0.80	0.15	0.58	0.16	0.17	0.42	0.24
Ce	1.58	2.57	2.91	0.61	0.65	3.16	0.83	0.84	2.43	1.43
Pr	0.61	0.99	1.00	0.51	0.37	1.25	0.36	0.35	0.92	0.54
Nd	4.46	8.35	10.4	2.44	3.53	9.89	2.84	2.54	7.98	6.20
Sm	4.11	7.86	10.6	3.41	5.75	9.50	3.26	3.50	10.1	8.84
Eu	4.53	5.19	5.78	1.35	4.96	5.48	2.54	2.59	6.33	6.69
Gd	11.9	19.0	22.7	9.40	16.3	20.0	8.40	8.40	23.6	24.2
Dy	35.7	61.3	53.8	28.6	47.7	53.4	31.3	30.8	69.9	62.0
Er	39.0	51.9	41.8	25.7	39.6	40.7	34.1	34.7	52.9	41.1
Yb	45.8	51.3	41.5	29.0	41.7	45.0	46.9	42.0	54.3	35.1
Lu	4.78	5.93	4.48	2.81	4.35	5.16	4.39	4.70	6.12	4.18
Hf	31.7	27.5	30.6	22.4	31.1	34.7	26.9	26.2	36.7	26.1
Ta	8.28	22.5	13.8	8.39	10.3	21.2	9.81	8.27	21.3	11.6
Th	0.03	0.06	0.09	0.07	0.02	0.06	0.03	0.05	0.09	0.05
U	1.02	0.82	0.80	0.09	0.74	0.97	0.37	0.51	1.17	1.01
ΣREE	60.0	76.1	38.3	35.6	24.4	9.20	16.9	8.40	32.8	31.1
ΣLa-Nd	15.0	17.9	8.73	9.50	5.42	2.54	4.18	2.61	9.61	7.38
ΣGd-Lu	35.1	46.0	23.2	20.9	14.7	5.17	9.85	4.09	16.9	18.0
LREE/HREE	0.43	0.39	0.38	0.45	0.37	0.49	0.42	0.64	0.57	0.41
Ce/Ce*	0.63	0.96	1.11	0.23	0.67	0.90	0.83	0.82	0.95	0.96
Eu/Eu*	1.97	1.29	1.13	0.73	1.56	1.21	1.48	1.46	1.25	1.40

Таблица Д.5 – Химический состав титанита из измененных габбро Прасковье-Евгеньевской копи.

Образец	851/42							
№	12–Ц	12–К	13–Ц	13–К	14–Ц	14–К	15–Ц	15–К
Оксиды главных элементов (мас.%)								
SiO ₂	30.69	30.11	30.57	30.10	30.03	30.02	30.64	30.83
TiO ₂	39.96	39.34	38.89	39.75	38.77	39.22	38.83	38.85
Al ₂ O ₃	0.98	0.87	1.13	1.21	1.14	1.18	1.23	1.16
FeO	0.24	0.67	0.49	0.39	0.57	0.53	0.59	0.72
CaO	28.97	29.01	28.93	28.54	29.50	29.05	28.71	28.44
Σ _{общ}	100.84	100.00	100.01	99.99	100.01	100.00	100.00	100.00
Формульные коэффициенты (O = 5)								
Si	0.99	0.99	1.00	0.98	0.98	0.98	1.00	1.01
Ti	0.97	0.97	0.95	0.98	0.96	0.97	0.95	0.95
Al	0.04	0.03	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04
Fe	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
Ca	1.00	1.02	1.01	1.00	1.04	1.02	1.00	0.99
Σ _{катионов}	3.01	3.03	3.01	3.02	3.04	3.03	3.02	3.01

Продолжение таблицы Д.5

Образец	851/44							
№	16–Ц	16–К	17–Ц	17–К	18–Ц	18–К	19–Ц	19–К
Оксиды главных элементов (мас.%)								
SiO ₂	30.20	30.11	30.04	30.43	30.96	31.04	30.61	30.81
TiO ₂	39.33	39.19	39.39	39.37	38.52	38.80	39.73	38.94
Al ₂ O ₃	1.05	0.81	1.11	0.78	1.22	1.09	0.84	0.88
FeO	0.57	0.42	0.42	0.39	0.48	0.46	0.19	0.36
CaO	28.84	29.48	29.04	29.03	28.82	28.60	28.63	29.00
Σ _{общ}	99.99	100.01	100.00	100.00	100.00	99.99	100.00	99.99
Формульные коэффициенты (O = 5)								
Si	0.99	0.99	0.98	1.00	1.01	1.01	1.00	1.01
Ti	0.97	0.97	0.97	0.97	0.95	0.95	0.97	0.96
Al	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05	0.04	0.03	0.03
Fe	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca	1.01	1.03	1.02	1.02	1.01	1.00	1.00	1.01
Σ _{катионов}	3.03	3.03	3.02	3.03	3.03	3.01	3.01	3.02

Таблица Д.6 – Редкоэлементный состав (ppm) титанита из измененных габбро Прасковье-Евгеньевской копи.

Образец	851/42							
№	12-Ц	12-К	13-Ц	13-К	14-Ц	14-К	15-Ц	15-К
V	3886	3773	3978	3837	3435	3619	4048	3796
Cr	177	159	173	140	143	139	154	139
Sr	142	157	135	136	134	130	118	111
Y	74.8	96.0	50.0	42.2	35.3	14.0	20.1	10.6
Zr	63.3	97.1	24.2	31.6	38.0	17.0	23.7	19.3
Nb	109	143	49.0	57.2	14.9	8.48	19.8	6.08
Ba	48.0	22.0	1.43	1.12	1.35	2.53	2.59	2.06
La	0.51	0.56	0.25	0.31	0.14	0.10	0.10	0.07
Ce	3.43	4.37	1.93	2.29	1.13	0.52	0.97	0.58
Pr	1.12	1.34	0.72	0.75	0.40	0.18	0.29	0.17
Nd	9.95	11.6	5.83	6.15	3.74	1.73	2.81	1.78
Sm	5.42	6.73	3.54	3.00	2.35	0.92	1.73	1.09
Eu	4.42	5.43	2.86	2.19	1.87	0.59	1.13	0.61
Gd	6.97	9.29	4.92	4.05	3.23	1.17	1.80	1.00
Dy	10.1	12.5	6.17	5.13	4.24	1.33	2.30	1.00
Er	6.86	9.35	4.73	4.07	3.15	1.13	1.90	0.8
Yb	9.93	13.1	6.41	6.68	3.62	1.32	3.39	1.13
Lu	1.31	1.76	0.92	0.96	0.49	0.21	0.45	0.16
Hf	4.35	6.84	2.71	2.42	2.74	0.73	1.13	0.81
Ta	2.71	3.35	1.14	1.56	0.76	0.23	0.58	0.22
Th	0.22	0.27	0.11	0.11	0.02	0.03	0.04	0.02
U	0.35	0.59	0.18	0.19	0.06	0.05	0.13	0.02
ΣREE	14.6	38.2	15.4	14.7	27.2	18.8	153	215
ΣLa-Nd	4.37	12.5	3.36	3.73	8.38	5.35	7.25	12.3
ΣGd-Lu	7.46	19.0	9.57	8.50	13.6	10.4	137	190
LREE/HREE	0.59	0.65	0.35	0.44	0.62	0.52	0.05	0.07
Ce/Ce*	1.10	1.22	1.10	1.14	1.14	0.94	1.36	1.24
Eu/Eu*	2.19	2.09	2.09	1.91	2.07	1.73	1.95	1.77

Продолжение таблицы Д.6

Образец	851/44							
№	16-Ц	16-К	17-Ц	17-К	18-Ц	18-К	19-Ц	19-К
V	3905	3211	3617	3299	3599	3699	3046	3553
Cr	138	110	115	106	107	97.9	138	115
Sr	123	106	110	112	115	115	106	113
Y	30.4	39.8	16.5	43.7	21.3	18.0	28.4	21.2
Zr	32.8	21.5	23.8	27.9	18.9	21.6	17.5	27.1
Nb	28.9	16.0	16.9	39.7	19.9	21.4	13.5	43.0
Ba	3.86	6.63	4.69	3.24	3.20	4.10	3.33	2.47
La	0.29	0.22	0.16	0.31	0.12	0.16	0.23	0.17
Ce	2.59	1.56	0.92	2.38	0.73	0.89	1.69	1.14
Pr	0.74	0.59	0.33	1.04	0.26	0.26	0.65	0.40
Nd	6.00	5.01	2.96	8.72	2.25	2.41	5.81	3.65
Sm	4.05	3.39	1.70	3.82	1.40	1.48	2.74	1.80
Eu	2.22	2.33	1.06	2.88	1.06	1.03	2.42	1.23
Gd	4.88	4.41	1.82	4.63	1.90	1.50	3.73	1.89
Dy	4.29	6.17	2.19	5.97	2.59	2.02	4.61	2.25
Er	3.46	3.77	1.29	3.25	2.08	1.79	2.42	1.75
Yb	3.79	3.13	1.88	4.46	2.62	2.84	2.42	3.95
Lu	0.49	0.48	0.28	0.70	0.38	0.35	0.45	0.53
Hf	2.23	1.97	1.30	3.79	0.93	0.97	1.54	1.38
Ta	0.91	0.95	0.58	1.70	0.48	0.62	0.99	1.30
Th	0.16	0.08	0.11	0.34	0.03	0.09	0.15	0.13
U	0.11	0.13	0.10	0.20	0.07	0.13	0.14	0.29
ΣREE	195	105	165	194	135	131	235	191
ΣLa-Nd	14.7	4.37	4.69	14.9	4.20	3.90	11.8	8.42
ΣGd-Lu	164	95.5	150	164	125	121	207	167
LREE/HREE	0.09	0.05	0.03	0.09	0.03	0.03	0.06	0.05
Ce/Ce*	1.36	1.04	0.96	1.01	0.99	1.06	1.06	1.08
Eu/Eu*	1.52	1.83	1.83	2.09	1.98	2.11	2.31	2.04

ПРИЛОЖЕНИЕ Е
Химический состав везувиана

Таблица Е.1 – Химический состав везувиана.

Копь	Зеленцовская				Николае-Максимилиановская				Ахматовская				Шишимская			
Порода	Grt-Ves мрамор				Grt-Ves-Cal жила				Ves-Chl родингит				Ves-Grt скарн			
№ п.п.	1-ц	1-к	2-ц	2-к	3-ц	3-к	4-ц	4-к	5-ц	5-к	6-ц	6-к	7-ц	7-к	8-ц	8-к
Оксиды главных элементов (мас. %)																
SiO ₂	37.16	36.36	37.11	36.83	35.23	35.49	36.44	36.14	36.47	37.53	36.73	35.99	37.17	36.06	36.64	37.00
TiO ₂	1.58	1.77	1.64	1.49	3.29	1.25	1.54	1.75	1.33	1.62	1.96	1.84	0.51	0.26	0.20	0.23
Al ₂ O ₃	12.07	12.32	12.01	11.62	11.82	11.38	14.64	13.90	14.73	14.68	12.41	11.89	16.43	17.09	17.06	17.34
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23	-	-
FeO	7.49	7.01	6.74	7.31	5.24	6.35	5.35	5.69	4.94	4.51	5.87	6.06	3.82	5.46	5.06	5.40
MnO	-	-	0.09	-	0.07	0.11	0.20	-	0.14	0.13	-	0.11	-	0.11	0.16	0.21
MgO	3.08	3.01	3.52	2.96	2.86	3.63	2.78	2.63	2.69	2.60	3.38	3.51	2.54	1.15	1.29	0.95
CaO	39.41	39.28	38.90	39.49	37.18	37.42	39.05	38.60	39.71	39.24	39.64	39.29	39.88	39.65	40.36	38.87
Σ _{общ}	100.79	99.75	100.01	100.00	95.69	95.63	100.00	98.71	100.01	100.31	99.99	98.69	100.35	100.01	100.77	100.00
Формульные коэффициенты																
Si	17.59	17.37	17.65	17.58	17.58	17.61	17.27	17.40	17.26	17.73	17.45	17.32	17.43	17.10	17.21	17.56
Ti	0.56	0.64	0.59	0.54	1.24	0.47	0.55	0.63	0.47	0.58	0.70	0.67	0.18	0.09	0.07	0.08
Al	6.73	6.94	6.73	6.54	6.95	6.66	8.18	7.89	8.22	8.17	6.95	6.75	9.08	9.55	9.45	9.70
Cr	-	-	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-	-
Fe	2.96	2.80	2.68	2.92	2.19	2.64	2.12	2.29	1.96	1.78	2.33	2.44	1.50	2.17	1.99	2.14
Mn	-	-	0.04	-	0.03	0.05	0.08	-	0.06	0.05	-	0.04	-	0.04	0.06	0.08
Mg	2.17	2.14	2.50	2.11	2.13	2.69	1.96	1.89	1.90	1.83	2.39	2.52	1.78	0.81	0.90	0.67
Ca	19.98	20.11	19.82	20.20	19.88	19.90	19.83	19.91	20.14	19.86	20.18	20.26	20.04	20.15	20.32	19.76

Таблица Е.2 – Редкоэлементный состав (ppm) везувиана.

№ п.п.	1-ц	1-к	2-ц	2-к	3-ц	3-к	4-ц	4-к	5-ц	5-к	6-ц	6-к	7-ц	7-к	8-ц	8-к
Ti	11220	10884	10297	11530	16873	9880	10829	10364	10026	9454	15192	13226	1891	1155	2270	2829
V	374	381	364	372	92.3	291	225	273	82.9	89.6	117	127	16.3	19.4	25.4	27.2
Cr	489	514	546	603	66.2	103	42.4	30.4	29.2	25.0	52.4	40.6	13.3	8.20	15.6	17.6
Mn	86.3	86.4	119	108	581	637	1022	984	1298	1259	772	840	695	934	911	828
Ni	205	260	30.7	206	604	399	493	531	749	464	886	803	329	101	245	264
Zn	280	329	76.6	336	549	503	505	493	754	556	918	927	197	366	441	381
Sr	16.8	16.6	18.9	20.8	30.4	37.6	24.8	23.3	31.4	28.6	34.7	33.8	7.83	10.2	20.0	19.5
Y	44.7	37.6	43.1	27.4	13.9	56.2	36.8	24.0	12.1	9.95	21.6	17.2	3.00	6.16	6.66	6.01
Zr	54.8	53.9	55.0	57.3	2.51	5.22	14.0	19.3	16.0	10.9	16.9	30.0	25.3	1.76	3.12	2.28
Nb	0.35	0.43	0.65	0.45	0.41	2.79	1.01	1.34	1.13	0.99	2.00	3.00	1.48	0.04	0.04	0.07
Sn	2.33	2.37	2.82	2.61	2.96	2.78	1.26	1.23	0.56	0.91	1.61	1.72	0.37	1.24	1.11	0.42
Th	0.21	0.21	0.20	0.41	0.09	0.04	-	-	0.02	0.07	-	0.04	0.15	0.22	0.07	0.15
U	0.71	0.37	0.15	0.40	0.95	0.72	1.04	1.82	0.44	0.22	1.12	0.98	4.76	0.26	0.26	0.19

Продолжение таблицы Е.2

№ п.п.	1-ц	1-к	2-ц	2-к	3-ц	3-к	4-ц	4-к	5-ц	5-к	6-ц	6-к	7-ц	7-к	8-ц	8-к
La	2.62	0.84	0.92	0.78	42.7	10.4	12.6	14.9	13.0	10.2	22.7	16.8	296	11.8	11.5	9.66
Ce	9.63	5.36	6.73	3.37	94.4	17.9	16.6	11.9	28.3	23.7	45.8	35.0	171	16.9	16.4	15.8
Pr	2.03	1.33	1.92	0.77	13.0	2.20	2.08	1.19	3.38	3.27	6.64	4.06	11.9	1.82	1.97	1.89
Nd	13.6	11.2	15.2	5.77	58.9	10.9	9.13	3.52	13.3	12.3	23.0	15.4	21.3	6.42	7.32	7.26
Sm	5.38	3.50	4.82	1.90	10.8	5.97	1.63	0.48	2.41	2.19	3.15	2.72	1.50	1.26	1.49	1.33
Eu	2.57	2.07	1.49	1.45	7.72	7.55	1.31	1.19	2.62	1.98	3.51	3.17	5.90	1.39	0.83	0.65
Gd	5.50	4.05	7.16	2.56	8.25	8.04	1.45	0.34	2.12	1.90	2.88	2.69	1.88	2.56	1.48	0.69
Dy	6.40	6.41	8.62	3.69	4.50	8.34	3.32	1.24	1.84	1.79	2.62	2.05	0.82	1.67	1.05	0.92
Er	5.17	3.99	5.01	2.30	1.66	6.13	2.58	1.82	0.91	1.01	1.72	1.50	0.04	0.44	0.75	0.46
Yb	4.52	4.36	4.86	3.69	2.02	5.48	3.40	3.68	1.44	0.99	2.44	2.08	0.17	0.15	0.19	0.52
Lu	0.71	0.63	0.58	0.56	0.26	0.77	0.44	0.52	0.24	0.21	0.34	0.32	0.03	0.06	0.06	0.06
ΣREE	58.1	43.7	57.3	26.8	244	83.7	54.6	40.8	69.6	59.6	115	85.8	510	44.5	43.1	39.2
ΣLa-Nd	27.9	18.7	24.7	10.7	209	41.4	40.5	31.5	58.1	49.5	98.1	71.3	500	37.0	37.2	34.6
ΣGd-Lu	22.3	19.4	26.2	12.8	16.7	28.8	11.2	7.61	6.54	5.90	9.99	8.63	2.95	4.87	3.54	2.64
LREE/HREE	1.25	0.96	0.94	0.84	12.53	1.44	3.62	4.14	8.87	8.38	9.82	8.26	169	7.60	10.5	13.1
Ce/Ce*	1.01	1.23	1.22	1.05	0.97	0.91	0.78	0.69	1.03	0.99	0.90	1.03	0.70	0.88	0.83	0.90
Eu/Eu*	1.44	1.67	0.77	2.01	2.49	3.32	2.60	8.85	3.53	2.96	3.55	3.58	10.69	2.36	1.70	2.08

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

U-Pb изотопные данные

Таблица Ж.1 – Результаты U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований гранатов из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи.

Обработка	Навеска, мг	Pb, мкг/г	U, мкг/г	Pb _c /Pb _t	Th/U*	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb**	Изотопные отношения, скорректированные на масс-фракционирование, холостой опыт и обычный Pb				Rho***	Возраст, млн лет		
							²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U		²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
3.3N HCl (1 крист.)	6.93	1.600	21.743	0.009	0.02	6500	0.05737±4	0.0059±10	0.6298±14	0.0796±2	0.95	496±1	494±1	506±4
3.3N HCl (3 крист.)	11.82	1.872	25.30	0.013	0.02	5012	0.057279±2	0.0056±4	0.6311±14	0.0799±2	0.98	497±1	496±1	502±2
3.3N HCl (2 крист.)	9.13	2.007	26.9	0.021	0.02	3200	0.05734±3	0.0062±5	0.6317±14	0.0800±2	0.97	497±1	495±1	505±2
2N HCl (3 крист.)	18.52	1.906	24.29	0.062	0.02	1055	0.057302±3	0.00584±8	0.6365±14	0.0806±2	0.97	500±1	499±1	503±2
2N HCl (3 крист.)	19.92	2.135	28.52	0.02	0.02	3417	0.05734±2	0.0060±2	0.6349±14	0.0803±2	0.99	499±1	498±1	505±2

Примечания к таблице:

- 1) *Вычислены по изотопным отношениям ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb с учётом возраста, приведены значения на время кристаллизации минерала.
- 2) ** Изотопные отношения, скорректированные на масс-фракционирование и холостой опыт.
- 3) *** Коэффициенты корреляции ошибок ²⁰⁷Pb/²³⁵U-²⁰⁶Pb/²³⁸U.
- 4) Все погрешности отвечают уровню 2σ. Величины ошибок соответствуют последним значащим цифрам.
- 5) В столбце «Обработка» в скобках указано количество кристаллов граната, используемых в навеске.

Таблица Ж.2 – Результаты U-Pb (ID-TIMS) геохронологических исследований гранатов из кальцит-силикатных жильных пород Ахматовской и Перовскитовой копей Южного Урала.

Номер п/п	Навеска, мг	Pb, мкг/г	U, мкг/г	Pbc /	Изотопные отношения					Rho	Возраст, млн. лет		
				Pbt	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb _a	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb _a	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U		²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb _b
Ахматовская копь													
1	0.47	0.3	2.61	0.59	46.86	0.0533±9	0.0389±1	0.3716±75	0.0506±2	0.38	321±6	318±2	341±42
2	1.07	0.36	2.21	0.62	43.86	0.0525±7	0.3900±1	0.3650±59	0.0509±3	0.48	318±5	320±2	306±40
Перовскитовая копь													
3	0.35	2.86	45.8	0.26	181.8	0.0532±1	0.0049±1	0.3718±10	0.0507±1	0.77	321±1	319±1	336±4
4	0.28	2.79	47.6	0.21	214.5	0.0530±1	0.0022±1	0.3717±9	0.0509±1	0.55	321±1	320±1	329±5

Примечания к таблице:

- 1) Изотопные отношения, скорректированные на бланк и обычный Pb;
- 2) Rho - коэффициент корреляции ошибок $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} - ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$;
- 3) Pbc – обычный Pb;
- 4) Pbt – общий Pb.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Акт внедрения



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и геохронологии докембрия
Российской академии наук (ИГГД РАН)
199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д.2
Факс: +7 (812) 3284801, Телефон: +7 (812) 3284701
<http://www.ipgg.ru> e-mail: admin@ipgg.ru

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГГД РАН
член-корр. РАН А.Б. Кузнецов

«25» июня 2025 г.

АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации

Стативко Владислава Сергеевича

по научной специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

Специальная комиссия в составе: председатель – Ю.М. Лебедева; члены комиссии – В.М. Саватенков, Т.Л. Турченко, составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Минералого-геохимические особенности и природа силикатно-карбонатных пород в обрамлении массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса Южного Урала», представленной на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук, использованы при выполнении НИР ФГБУН Института геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук.

Результаты внедрялись при выполнении НИР по теме «Этапы формирования, палеогеография, литогеохимия и биостратиграфия осадочных последовательностей докембрия и фансрозоя Северной Евразии», № FMUW-2021-0003. Сроки реализации научной темы: 2021-2025 гг.

Председатель комиссии

Ученый секретарь ИГГД РАН,

Научный сотрудник

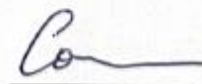


Ю.М. Лебедева

Члены комиссии:

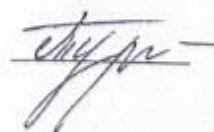
Заведующий лабораторией,

Старший научный сотрудник



В.М. Саватенков

Научный сотрудник



Т.Л. Турченко