

УДК 549.621.9

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-225-246

Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал)

В. С. Стативко^{1,2}, С. Г. Скублов^{2,1}, В. В. Смоленский¹, А. Б. Кузнецов²

¹Санкт-Петербургский горный университет, 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я линия В.О., 2,
e-mail: vlad.stativko@mail.ru

²Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Поступила в редакцию 02.11.2022 г., принята к печати 10.01.2023 г.

Объект исследования. Гранаты из силикатно-карбонатных образований и их ореолов со скарновыми минеральными ассоциациями, вскрытых историческими копиями Южного Урала: Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской, Перовскитовой, Губенского массива, Прасковье-Евгеньевской и Шишимской. **Цель работы** – изучение природы силикатно-карбонатных образований, генезис которых дискусионен. **Материалы и методы.** Исследовался состав гранатов, распространенных как в силикатно-карбонатных образованиях, так и в породах со скарновыми минеральными ассоциациями, с использованием современных локальных методов: SEM-EDS (ИГТД РАН) и SIMS (ЯФ ФТИАН РАН). **Результаты.** Гранаты из силикатно-карбонатных пород обладают преимущественно темным, до черного, цветом, комбинацией простых форм ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра и по составу отвечают андрадиту – Ti-андрадиту, в котором доля шорломитового и моримотоитового миналов достигает 30%. Гранаты из известковых скарнов имеют красноватый цвет, ромбододекаэдрический габитус и по составу относятся к изоморфному ряду андрадит–гроссуляр, в котором доля шорломитового и моримотоитового миналов не превышает 3%. Впервые для этих гранатов определены содержание редких и редкоземельных элементов и положительная корреляция Ti с U, Y, Zr, Hf и Nb. Фигуративные точки на бинарных диаграммах в координатах содержания этих редких элементов размещены в виде тренда изменения состава гранатов в ряду гроссуляр–андрадит–Ti-андрадит. Гранаты из силикатно-карбонатных пород, в отличие от гранатов из скарновых минеральных ассоциаций, имеют повышенное содержание редкоземельных элементов. Главной особенностью спектров распределения редкоземельных элементов гранатов является положительная Eu-аномалия, которая отмечается для всех изученных гранатов. **Выводы.** Совокупность приведенных данных позволяет предположить, что гранаты из силикатно-карбонатных образований и их ореолов образованы в результате единого геологического процесса, наиболее близкого по своей сути к скарнообразованию. В результате петрографо-минералогических и геохимических исследований сделан вывод, что “карбонатитовая” природа силикатно-карбонатных пород Южного Урала маловероятна.

Ключевые слова: гранаты, андрадит, гроссуляр, силикатно-карбонатные породы, скарны, карбонатиты, Кусинско-Копанский интрузивный комплекс, Южный Урал

Источники финансирования

Работа поддержана грантом РФФ № 22-27-00275

Trace and rare-earth elements in garnets from silicate-carbonate formations of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals)

Vladislav S. Stativko^{1,2}, Sergey G. Skublov^{2,1}, Vadim V. Smolenskiy¹, Anton B. Kuznetsov²

¹St.Petersburg Mining University, 2 21st line V.O., St.Petersburg 199106, Russia,
e-mail: vlad.stativko@mail.ru

²Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, 2 Makarova emb., St.Petersburg 199034, Russia

Received 02.11.2022, accepted 10.01.2023

Для цитирования: Стативко В.С., Скублов С.Г., Смоленский В.В., Кузнецов А.Б. (2023) Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал). *Литосфера*, **23**(2), 225–246. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-225-246>

For citation: Stativko V.S., Skublov S.G., Smolenskiy V.V., Kuznetsov A.B. (2023) Trace and rare-earth elements in garnets from silicate-carbonate formations of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals). *Lithosphere (Russia)*, **23**(2), 225–246. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-225-246>

© В.С. Стативко, С.Г. Скублов, В.В. Смоленский, А.Б. Кузнецов, 2023

Research subject. Garnets from silicate-carbonate formations and their halos with skarn mineral associations, developed in the historical mines and pits of the Southern Urals: Zelentsovskaya, Nikolaje-Maximilianovskaya, Akhmatovskaya, Perovskitovaya, Gubensky massif, Praskovie-Evgenyevskaya and Shishimskaya. **Aim.** To study the nature of silicate-carbonate formations of debatable origin. **Materials and methods.** The composition of garnets distributed both in silicate-carbonate formations and in rocks with skarn mineral associations was analyzed using SEM-EDS (IPGG RAS) and SIMS (Yaroslavl branch of IPT RAS). **Results.** The garnets from silicate-carbonate rocks show predominantly a dark to black color, a combination of simple rhombododecahedron and tetragontrioctahedron shapes. In terms of composition, these materials correspond to andradite – Ti-andradite, with the share of shorlomite and morimotoite end-members reaching 30%. The garnets from calcareous skarns are reddish in color and have a rhombododecahedral habitus. In terms of composition, these garnets correspond to an andradite-grossular isomorphous series, with the share of shorlomite and morimotoite end-members not exceeding 3%. For these garnets, the content of trace and rare-earth elements was determined for the first time, and a positive correlation of Ti with U, Y, Zr, Hf and Nb was established. Figurative points on binary diagrams (in coordinate axes of rare-earth content) are plotted as a trend of garnet composition in the grossular–andradite–Ti-andradite series. Garnets from silicate-carbonate rocks, unlike those from skarn mineral associations, are characterized by an increased rare-earth elements content. The main feature of the rare-earth elements distribution spectra in garnets is a positive Eu-anomaly, which is observed in all studied garnets. **Conclusion.** The data obtained allowed the authors to assume that garnets from silicate-carbonate formations and their halos were formed as a result of a single geological process, essentially close to skarn formation. The results of the petrographic-mineralogical and geochemical studies assume that the “carbonatite” nature of the silicate-carbonate rocks of the Southern Urals is unlikely.

Keywords: garnets, andradite, grossular, silicate-carbonate rocks, skarns, carbonatites, Kusa-Kopan igneous complex, Southern Urals

Funding information

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 22-27-00275)

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the contribution of O.L. Galankina (IPGG RAS), S.G. Simakin and E.V. Potapov (Yaroslavl branch of IPT RAS) in analytical research. Mineral collections were selected jointly with G.E. Ratkovsky (Novomek Engineering, LLC).

ВВЕДЕНИЕ

Предметом исследования послужили особенности состава гранатов из силикатно-карбонатных пород, которые вскрыты в известных минералогических копиях Южного Урала (с севера-востока на юго-запад): Зеленцовской, Ахматовской, Николае-Максимилиановской, Перовскитовой, Прасковье-Евгеньевской и Шишимской, и выработках Губенского массива. Минеральные копи расположены вдоль западного контакта среднерифейского Кусинско-Копанского габбрового интрузивного комплекса с раннерифейскими карбонатными породами и были заложены в XIX – начале XX в. в целях поиска и добычи железных руд для Кусинского железорудного завода: Ахматовская – в 1811 г., Шишимская – в 1833 г., Николае-Максимилиановская – в 1867 г., Перовскитовая – в 1876 г., Прасковье-Евгеньевская – в 1869 г., Зеленцовская – в 1902 г., впоследствии стали источником коллекционных минералов, образцы которых украшают залы многих минералогических музеев.

На протяжении десятилетий длится дискуссия о генезисе силикатно-карбонатных пород, вскрытых этими минеральными копиями. Одной из первых появилась работа В.С. Мясникова (1954), в которой детально описан минеральный состав силикатно-карбонатных пород, а сами породы определены как

скарны, которые образовались в результате захвата карбонатного ксенолита из вмещающих пород внедрившимся Кусинско-Копанским интрузивом. Позднее в работе В.М. Гекимянца (2000) определен возраст силикатно-карбонатных пород по перовскиту U-Pb методом (ядерные части – 527–536 млн лет, внешние части – 438–467 млн лет) и предложена иная трактовка формирования этих тел: в раннепалеозойское время ранее образованные скарновые породы претерпели низкоградный метаморфизм, в результате чего сформировались родингитовые минеральные ассоциации. Полученные возрастные оценки перовскитов уточнены U-Pb методом в работе С.Ю. Степанова с коллегами (2020) – 469–497 млн лет. Ряд исследователей активно развивают гипотезу о карбонатитовом генезисе силикатно-карбонатных пород (Белковский и др., 1998; Попов, 2010; Степанов и др., 2020). Следовательно, вопрос происхождения силикатно-карбонатных пород на сегодняшний день остается открытым.

В процессе исследования силикатно-карбонатных пород были охарактеризованы многие минералы из этих пород. Например, в 1940 г. была опубликована работа, посвященная титанистому везувиану (Мясников, 1940). В.А. Поповым (2001) исследованы кристаллы монтichelлита и рассмотрена минералогия Прасковье-Евгеньевской копии (Попов, 2012). Для силикатно-карбонатных пород

из этих и других копей проведены работы по изучению шпинели (Кутырев и др., 2014), перовскита (Степанов и др., 2017) и других минералов. Т.Д. Бочарниковой с соавторами (2011) оценен флюидный режим по результатам исследования включений в апатите. В последнее время при помощи локальных геохимических методов проводится исследование наиболее часто встречаемого как в силикатно-карбонатных, так и во вмещающих породах минерала – граната (Стативко, 2022). Данные по распределению редких и редкоземельных элементов в минералах отражают условия их образования. Это показано на примере циркона (Левашова и др., 2022; Skublov et al., 2022), берилла (Скублов и др., 2022; Abdel Gawad et al., 2022) и других минералов.

Впервые гранаты из пород Шишимских гор были исследованы Г. Розе, затем, практически через сто лет, данные по этим гранатам были обновлены (Шилин, 1951). Обобщенный состав гранатов по главным элементам опубликован и в наше время (Попов, 2010; Стативко и др., 2019). Продолжение изучения редкоэлементного состава гранатов может пролить свет на природу силикатно-карбонатных пород, вскрытых копиями Южного Урала.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Рассматриваемые в работе копи расположены на западном склоне Южного Урала, в северо-восточной части Башкирского мегантиклинория, вдоль простирания Кусинско-Копанского клинопироксенит-габбро-гранитного комплекса (рис. 1). Кусинско-Копанский интрузивный комплекс находится в зоне субмеридионального Зюраткульского глубинного разлома, который разделяет Тараташский антиклинорий и Кувавшско-Машакскую структуру (Алексеев и др., 2000). Осадочные породы Тараташского антиклинория обрамляют Кусинско-Копанский 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 (Семихатов и др., 2009). Возраст вулканогенных цирконов из осадочных пород айской свиты составляет 1752 ± 11 млн лет (Краснобаев и др., 2013). Возраст карбонатных пород саткинской свиты 1550 ± 30 млн лет (Кузнецов и др., 2003, 2008). К востоку от интрузивного комплекса распространены метаморфические толщи кувавшской свиты, предположительно, среднего рифея. Кувавшская свита сложена сланцами слюдисто-хлоритового, слюдисто-кварцевого, полевошпат-кварцевого состава, сланцами двуслюдяными с гранатом, двуслюдяными биотит-амфиболитовыми, амфибол-полевошпатовыми, филлитами, амфиболитами.

Кусинско-Копанский интрузивный комплекс состоит из двух фаз среднерифейского возраста. Ранняя фаза представлена дифференцированными породами основного состава – преимущественно габброидами, реже габбро-норитами, горнблендитами и клинопироксенитами с сингенетичной рудной вкрапленностью железотитановых руд (Алексеев и др., 2000). Поздняя фаза сложена гранитоидами. Время формирования массивов Кусинско-Копанского интрузивного комплекса в настоящее время оценивается в интервале 1390–1350 млн лет (Краснобаев и др., 2006; Холоднов и др., 2006, 2010). Кусинско-Копанский интрузивный комплекс имеет важное стратиграфическое и минерагеническое значение. Он прорывает осадочные породы стратотипа нижнего рифея (Семихатов и др., 2009), 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 (Овчинникова и др., 2014, 2018).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Из Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской, Перовскитовой, Прасковье-Евгеньевской, Шишимской копей и выработок Губенского массива было отобрано 163 штуфных образца, из которых изготовлено 64 шлифа и 4 аншлифа. Макроскопическое изучение штуфных образцов и протолок проводилось с использованием стереоскопического бинокулярного микроскопа МБС-1 в лаборатории изотопной геологии и геохронологии осадочных пород Института геологии и геохронологии докембрия РАН (ИГГД РАН). Петрографическое изучение выполнено на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии Санкт-Петербургского горного университета на поляризационном микроскопе LEICA DM750 P со встроенной камерой LEICA ICC50 HD.

Главные элементы определены методом SEM-EDS (табл. 1 и 2) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 (ИГГД РАН). Кристаллохимические коэффициенты рассчитаны катионным методом ($A + B + T = 8$) с помощью программы “MINAL” (автор Д.В. Доливо-Добровольский), и, согласно современной классификации гранатов (Grew et al., 2013), вычислены соотношения миналов по методу (Locock, 2008).

Содержание редкоземельных (REE) и редких элементов в гранатах определено методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f в Ярославском филиале Физико-технологического института РАН

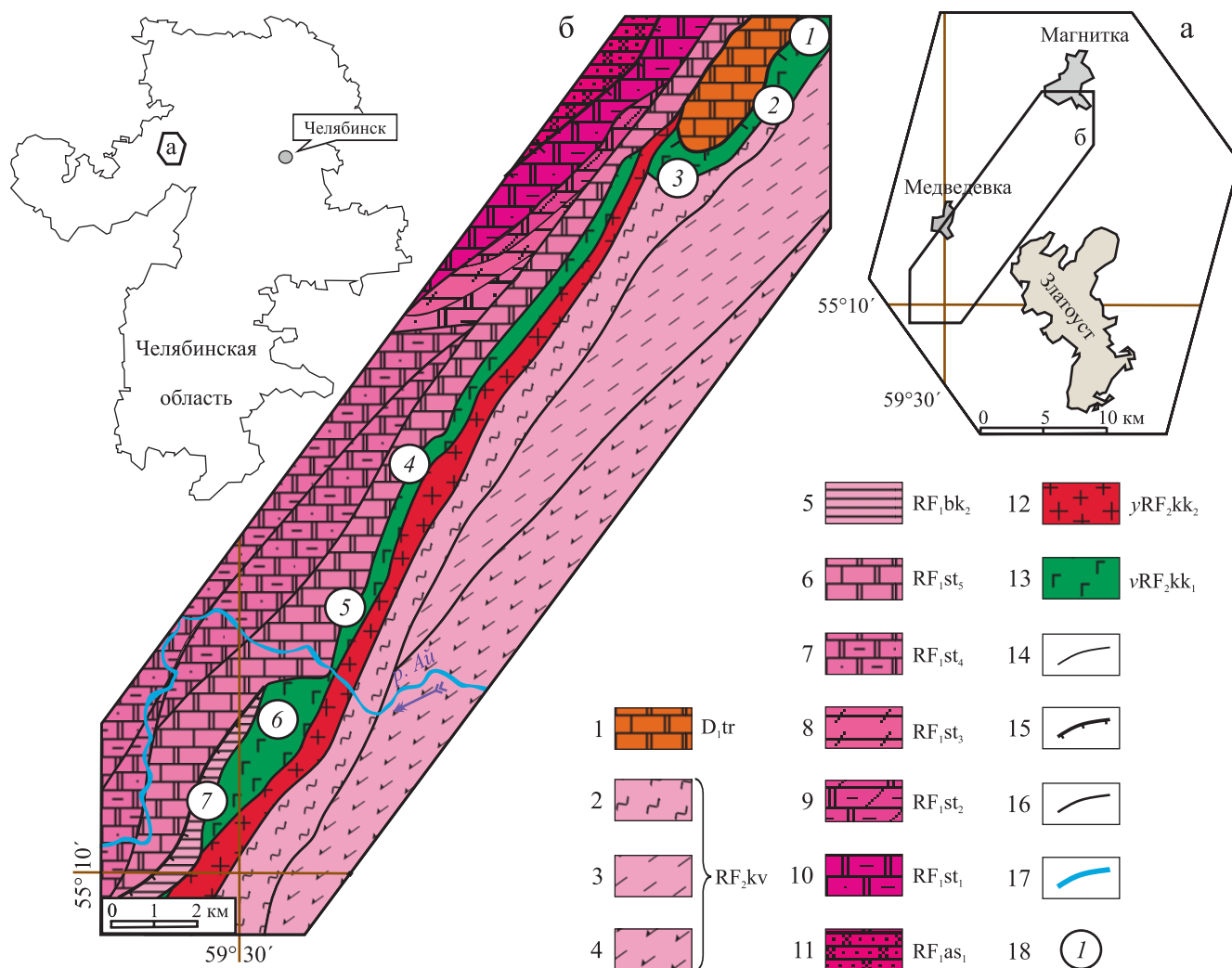


Рис. 1. Географическая (а) и геологическая (б) схемы района работ.

1 – доломиты, известняки; 2 – сланцы слюисто-хлоритовые, слюисто-кварцевые, полевошпат-кварцевые, филлиты; 3 – сланцы двуслюдяные с гранатом; 4 – амфиболиты, сланцы двуслюдяные биотит-амфиболитовые, амфибол-полевошпатовые; 5 – аргиллиты и алевролиты; 6 – доломиты и доломитовые известняки; 7 – доломиты, доломиты песчаные и глинистые; 8 – сланцы глинистые, алевролиты; 9 – доломиты глинистые и мергели доломитовые; 10 – доломиты глинистые и песчаные; 11 – песчаники полевошпат-кварцевые; 12 – граниты; 13 – габбро, габбро-нориты, горнблендиты, клинопироксениты; 14 – контакт пород; 15 – надвиги; 16 – разломы; 17 – водоемы; 18 – горные выработки: 1 – Зеленцовская копь, 2 – Николае-Максимилиановская копь, 3 – Ахматовская копь, 4 – Перовские копи, 5 – Губенский массив, 6 – Прасковье-Евгеньевская копь, 7 – Шишимская копь. Геологическая схема построена В.С. Стативко на основе Госгеолкарты-200/2 листа N-40-XII (Аулов и др., 2015) с изменениями.

Fig. 1. Geographical (a) and geological (b) schemes of the work area.

1 – dolomites, limestones; 2 – mica-chlorite, mica-quartz, feldspar-quartz shales, phyllites; 3 – micaceous shales with garnet; 4 – amphibolites, biotite-amphibolite, amphibole-feldspar schists; 5 – argillites and siltstones; 6 – dolomites and dolomite limestones; 7 – sandy and clay dolomites; 8 – clayey and silty shales; 9 – clayey dolomites and dolomitic marls; 10 – clayey and sandy dolomites; 11 – feldspar-quartz sandstones; 12 – granites; 13 – gabbro, gabbro-norites, hornblendites, clinopyroxenites; 14 – contact rocks; 15 – thrusts; 16 – faults; 17 – water bodies; 18 – mines: 1 – Zelentsovskaya Mine, 2 – Nikolajev-Maximilianovskaya Mine, 3 – Akhmatovskaya Mine, 4 – Perovskitovaya Mine, 5 – Gubensky Massif, 6 – Praskoviev-Evgenyevskaya Mine, 7 – Shishimskaya Mine. The geological scheme was constructed by V.S. Stativko on the basis of Gosgeolcarta-200/2 sheet N-40-XII (Aulov et al., 2015) with modifications.

(ЯФ ФТИАН РАН)(табл. 3, 4). Размер области анализа не превышал в диаметре 20 мкм с относительной ошибкой измерения 10–15% (порог обнаруже-

ния 0.005–0.010 г/т). При построении спектров распределения содержание REE в гранатах нормировалось по составу хондрита CI (McDonough, Sun, 1995).

Таблица 1. Состав гранатов из скарновых минеральных ассоциаций копей Южного Урала
Table 1. Composition of garnets from skarn mineral associations of mines of the Southern Urals

Компо- нент	Копи																			
	Ахматовская					Прасковье-Евгеньевская					Николае- Максимилиановская			Губенского массива					Зеленцовская	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Оксиды главных элементов, мас. %																				
SiO ₂	36.14	37.44	36.71	36.72	36.38	34.99	36.61	35.54	35.92	35.08	35.9	36.16	36.05	37.26	37.36	37.35	36.42	37.96	36.8	
TiO ₂	0.87	0.72	1.02	0.42	0.88	0.72	1.47	1.5	1.83	1.22	0.89	0.76	1.2	0.04	0.16	0.13	0.17	0	0.16	
Al ₂ O ₃	10.67	11.02	9.4	12.13	10.46	5.87	7.98	8.2	8.56	6.91	7.5	7.49	7.48	16.77	16.37	13.71	13.18	17.94	13.32	
Fe ₂ O ₃	16.86	15.09	17.75	15.07	16.69	22.4	18.88	18.82	17.83	21.19	20.32	20.66	20.49	11.38	10.45	12.77	13.71	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	0.65	0.84	0.43	0.35	0.56	0.66	
MgO	0.15	nd	0.04	0.02	0.16	0.15	Н.п.о.	0.21	0.18	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.05	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	
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	34.31	34.81	35.61	36.17	34.53	35.46	
Сумма	99.99	100.32	99.99	99.17	99.82	100	100	100	100	99.15	99.61	99.71	99.78	100.41	99.99	100	100	100	100.01	
Формульные коэффициенты																				
Позиция X																				
Ca	2.99	3.02	2.99	2.95	2.99	3.08	3	3.05	3.03	3.03	3.04	2.98	2.99	2.86	2.91	3.00	3.06	2.86	3	
Mg	0.02	Н.п.о.	0	0	0.02	0.02	Н.п.о.	0.03	0.02	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.01	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	
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	0.06	0.03	0.02	0.04	0.04	
Fe	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11	0.03	0	0	0.1	0	
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	3.01	3	3.03	3.08	3	3.04	
Позиция Y																				
Fe	1.01	0.9	1.01	0.9	1.01	1.38	1.15	1.14	1.08	1.31	1.25	1.27	1.26	0.56	0.58	0.76	0.81	0.42	0.81	
Al	0.9	1	0.84	1.08	0.89	0.43	0.72	0.65	0.71	0.56	0.65	0.67	0.66	1.44	1.41	1.21	1.1	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	0.01	0.01	0.01	0	0.01	
Сумма	1.96	1.94	1.91	2	1.95	1.85	1.96	1.88	1.9	1.95	1.95	1.99	1.99	2	2	1.98	1.92	2	1.96	
Позиция Z																				
Si	2.89	2.97	2.95	2.94	2.91	2.86	2.96	2.87	2.9	2.89	2.93	2.95	2.94	2.9	2.91	2.94	2.87	2.94	2.9	
Al	0.11	0.03	0.05	0.06	0.09	0.14	0.04	0.13	0.1	0.11	0.07	0.05	0.06	0.1	0.09	0.06	0.13	0.06	0.1	
Сумма	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	

Примечание. Здесь и далее в таблицах н.п.о. – ниже порога обнаружения.

Note. Here and below in the tables н.п.о. – below the detection threshold.

Таблица 2. Состав гранатов из силикатно-карбонатных пород копей Южного Урала
Table 2. Composition of garnets from silicate-carbonate rocks of mines of the Southern Urals

Компо- нент	Коши													
	Зеленцовская							Прасковье-Евгеньевская						
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Перовскитовая														
Шиишская														
Оксиды главных элементов, мас. %														
SiO ₂	32.03	32.99	34.93	33.47	34.07	34.24	33.71	33.79	34.03	35.06	34.65	35.07	34.57	34.64
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
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
Fe ₂ O ₃	23.53	28.42	25.87	27.15	26.34	26.77	26.68	27.3	26.65	28.36	29.08	27.74	28.27	29.14
MnO	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
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
CaO	34.19	34.53	34.14	34.02	34.55	34.66	34.65	34.56	35.1	34.07	33.31	33.7	34.07	33.95
Сумма	100	100	100.01	100.12	100	99.99	100	99.99	100	100.01	100	100	99.99	101.07
Формульные коэффициенты														
Позиция X														
Ca	3.05	3.11	3.05	3.04	3.09	3.11	3.11	3.1	3.15	3.06	3	3.02	3.06	3.02
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
Mn	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.
Fe	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Сумма	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
Позиция Y														
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
Al	0	0	0.16	0.06	0.01	0.01	0	0	0	0.03	0	0.06	0	0
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
Сумма	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
Позиция Z														
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
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
Сумма	2.97	2.92	3	3	3	3	2.96	2.96	2.97	3	3	3	2.99	2.97

Таблица 3. Содержание редких и редкоземельных элементов в составе гранатов из скарновых минеральных ассоциаций копей Южного Урала, г/т
Table 3. The content of trace and rare-earth elements in the composition of garnets from skarn mineral associations of mines of the Southern Urals, ppm

Компо- нент	Копи																			
	Ахматовская					Прасковье-Евгеньевская					Николае- Максимилиановская				Губенского массива				Зеленцовская	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
La	0.11	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.06	0.04	0.06	0.1	0.02	0.03	0.15	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	
Ce	0.11	0.02	0.01	0.03	0.03	0.15	0.1	0.13	0.17	0.2	0.07	0.12	0.27	0.02	0.03	0.03	0.04	0.01	0.03	
Pr	0.04	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	Н.п.о.	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02	0.03	0.02	0.02	
Nd	0.25	0.08	0.24	0.26	0.76	Н.п.о.	0.04	0.09	0.11	0.08	0.14	0.13	0.23	0.09	0.16	0.57	1.17	0.25	0.89	
Sm	0.9	0.77	0.86	1.63	3.6	0.04	0.08	0.09	0.18	0.09	0.44	0.73	0.60	0.59	0.65	2.36	3.54	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	0.45	0.48	0.61	0.75	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	0.94	0.92	1.81	2.68	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	0.09	0.09	0.16	0.17	0.15	0.19	
Dy	5.96	6.12	6.79	6.59	8	1.23	1.55	1.63	1.62	1.76	1.99	6.17	3.27	0.34	0.39	0.67	0.93	0.80	0.91	
Ho	1.04	1.1	1.07	1.09	1.19	0.28	0.41	0.44	0.44	0.64	0.43	1.25	0.51	0.04	0.03	0.09	0.15	0.09	0.15	
Er	2.76	2.78	2.62	2.72	3.1	1.03	1.68	1.69	1.82	2.62	1.42	3.35	1.79	0.11	0.04	0.16	0.29	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	0.10	0.10	0.18	0.44	0.59	0.21	
Lu	0.36	0.41	0.5	0.45	0.51	0.2	0.26	0.27	0.32	0.37	0.17	0.47	0.23	0.02	0.02	0.03	0.05	0.13	0.09	
Ti	4672	4929	4604	5086	5514	8532	11970	12762	12643	10786	6529	6071	7063	1614	1461	1197	1634	1794	437	
V	375	355	370	379	380	1296	1485	1551	1734	1905	1560	1461	1439	95.3	92.7	110	104	195	96.7	
Cr	163	170	135	109	77	644	136	176	185	166	2421	2377	431	6.56	7.16	27.1	15.3	4.81	2.87	
Y	30	29.6	30.3	29.6	35.9	8.44	11.8	12.2	12.4	20.2	18.2	47.5	22.3	0.67	0.69	1.59	2.76	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	2.57	2.59	3.70	5.46	6.18	3.57	
Nb	0.34	0.29	0.3	0.32	0.43	0.7	1.12	1.82	1.44	0.7	0.26	0.21	0.24	0.28	0.17	0.50	0.24	5.80	1.13	
Ba	1.5	0.74	0.9	1.88	3.3	3.2	2.86	2.52	3.17	3.32	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	1.97	0.54	5.97	1.06	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	0.25	0.23	0.34	0.64	0.40	0.33	
U	0.1	0.13	0.2	0.24	0.24	0.05	0.04	0.03	0.07	0.1	0.08	0.16	0.14	0.03	0.05	0.05	0.08	0.03	0.05	
Ce/Ce*	0.44	0.5	0.31	0.54	0.35	2.02	Н.п.о.	2.24	1.84	1.34	1.05	1.42	1.08	0.38	0.89	0.37	0.36	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	1.85	1.89	0.90	0.74	3.54	0.97	

Таблица 4. Содержание редких и редкоземельных элементов в составе гранатов из силикатно-карбонатных пород копей Южного Урала, г/т
Table 4. The content of trace and rare-earth elements in the composition of garnets from silicate-carbonate rocks of mines of the Southern Urals, ppm

Компо- нент	Копи																	
	Зеленцовская					Прасковье-Евгеньевская					Шишимская					Перовскитовая		
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
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	54041	23309	23151	22560	26214	25641	26441	26052	25127	13053	11698	14663	16714	16270	55786	57072	55654	54103
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	Н.п.о.	Н.п.о.	1.50	4.60	6.44	8.40	1.83	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	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

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минералого-петрографическая характеристика. В большинстве своем породы силикатно-карбонатного состава, вскрытые минеральными копиями, представлены в виде локальных тел преимущественно округлой формы, которые заключены в габброидах Кусинско-Копанского интрузивного комплекса. Например, в Зеленцовской копи эти тела достигают 15 м в поперечнике, а в Ахматовской копи не превышают 3 м. Исключением являются силикатно-карбонатные образования из выработок Губенского массива и Перовскитовой копи, которые располагаются в метаморфизованных доломитах саткинской свиты.

В силикатно-карбонатных породах, заключенных в Кусинско-Копанский комплекс, наиболее распространены карбонаты (кальцит, реже доломит), оливины, гумиты, везувианы, хлориты, гранаты, шпинель, перовскит и титанит. Размеры зерен минералов, слагающих эти породы, варьируются от 0.1 до 5 мм. Структура пород гранобластовая. В результате петрографического описания шлифов силикатно-карбонатные породы определены как силикатные мраморы (например, оливин-гумитовые, гранат-оливиновые или хлорит-везувиановые мраморы) или кальцифиры. При этом участками развиты кристаллические мраморы, полностью состоящие из карбонатов (кальцита, реже доломита), и карбонатно-силикатные породы (карбонат-оливиновые или карбонат-везувиановые породы с минералами группы хлоритов и гранатов), которые по своему минеральному составу можно определить как магнезиальные скарны. Отмечаются также постгенетические секущие все разновидности пород жилы голубого кальцита толщиной от 1 до 10 см. Нередко вдоль этих жил по краевым зонам развит магнетит, единичные зерна которого достигают 2 см.

Переходная зона между силикатно-карбонатными породами и измененными габброидами представлена кварц-хлорит-карбонатными, серпентинизированными и хлорит-эпидот-карбонатными породами. Эти агрегаты сменяются породами с известково-скарновыми минеральными ассоциациями: эпидотом, пироксеном, гранатом, хлоритом и карбонатом. Известково-скарновые минеральные ассоциации развиты по габброидам, их мощность не превышают 1 м. Габброиды также сильно изменены, и в них часто развиты вторичные минералы группы хлорита, роговой обманки, эпидота и др. Наиболее полно геологические разрезы представлены в Зеленцовской, Прасковье-Евгеньевской и Шишимской копиях, а в остальных изучаемых копиях обнаженность пород фрагментарная. Тем не менее по итогам петрографических наблюдений изучаемых разновидностей пород, вскрытых минеральными копиями, можно предположить общую

зональную колонку (рис. 2; от периферии к центру): измененные габброиды, известковые скарны, кварц-хлорит-карбонатные породы, магнезиальные скарны, силикатные мраморы (силикатно-карбонатные породы), мраморы.

В силикатно-карбонатных образованиях, часто встречающихся в метаморфизованных доломитах саткинской свиты, наиболее распространены минералами являются карбонаты (доломит и кальцит), хлориты, перовскит, гранаты, оливины, титанит и гумиты. Размер зерен минералов, слагающих эти породы, варьируется от 0.5 до 2 мм. Структура пород гранобластовая. В результате петрографического описания шлифов эти силикатно-карбонатные породы определены как силикатные мраморы (например, гранат-хлоритовые мраморы). Часто в этих породах встречаются жильные тела, средняя мощность которых 0.5 м, с друзами кристаллов хлорита, перовскита, магнетита и граната. В большинстве своем эти жилы сопровождаются серпентин-хлоритовым агрегатом.

Авторами для исследования выделены два типа пород с гранатом: известковые скарны и силикатно-карбонатные породы. В состав известковых скарнов входят такие минералы, как эпидот, пироксен, гранат, хлорит, тремолит-актинолит, везувиан, кальцит. В состав силикатно-карбонатных пород (силикатных мраморов) включены: карбонат (>50%), оливин, везувиан, гранат, гумит, цоизит, хлорит. Известковые скарны распространены во внешних ореолах силикатно-карбонатных пород, а породы силикатно-карбонатного состава составляют основной объем тел округлой формы неясного генезиса.

Морфология гранатов. Зерна гранатов из силикатно-карбонатных пород Зеленцовской копи обладают преимущественно ромбододекаэдрическим габитусом и насыщенным медово-коричневым, до черного, цветом (рис. 3). Гранаты известковых скарнов Ахматовской копи представлены, как правило, ромбододекаэдрическим габитусом либо комбинацией двух простых форм (тетрагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра). Их цветовой диапазон варьируется в пределах от вишнево-красного до темно-красного. В скарнах Николае-Максимилиановской копи цвет гранатов от красновато-коричневого до медово-коричневого. Для них характерен ромбододекаэдрический габитус, при этом нередко встречаются зерна с комбинацией ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра. Зерна гранатов из силикатно-карбонатных пород Перовскитовых копей, как правило, имеют комбинацию простых форм тетрагонтриоктаэдра и ромбододекаэдра, где преобладает ромбододекаэдрический габитус, и отличаются насыщенно черным цветом. Определение габитусных форм гранатов из скарнов Губенского массива затрудне-

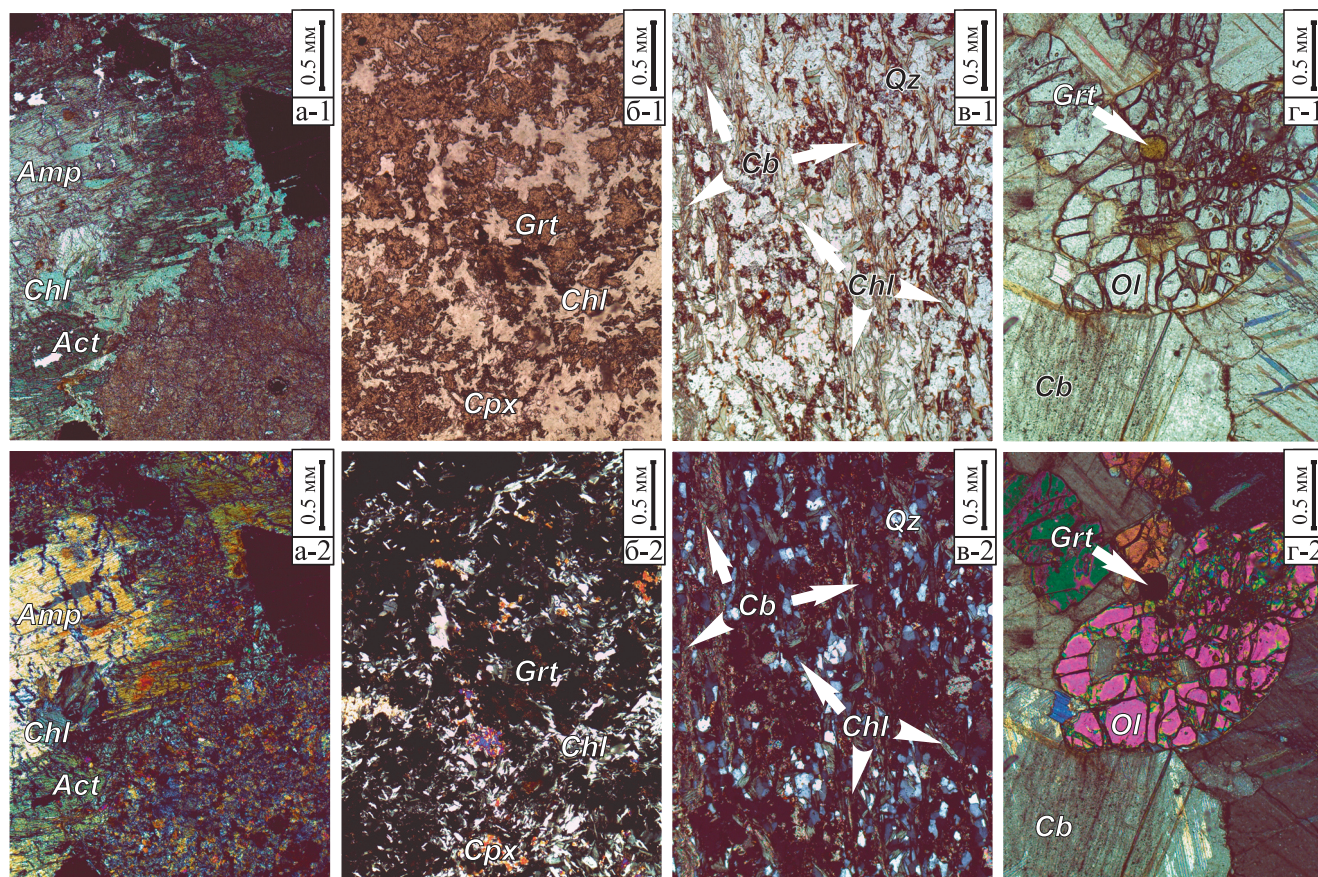


Рис. 2. Породы из минеральных копей Южного Урала в шлифах.

а – измененное габбро, б – известково-скарновые породы, в – кварц-хлорит-карбонатные породы, г – силикатно-карбонатные породы (гранат-оливиновый мрамор). Цифры при “а”–“г”: 1 – без анализатора, 2 – с анализатором. Act – актинолит, Amp – амфибол (роговая обманка), Cb – карбонаты, Chl – хлорит, Cpx – клинопироксен, Grt – гранат, Ol – оливин, Qz – кварц.

Fig. 2. Rocks from the mineral mines of the Southern Urals in thin sections.

а – altered gabbro, б – limestone-skarns, в – quartz-chlorite-carbonate rocks, г – silicate-carbonate rocks (garnet-olivine marble). Numbers at “а”–“г”: 1 – without analyzer, 2 – with analyzer. Act – actinolite, Amp – amphibole (hornblende), Cb – carbonates, Chl – chlorite, Cpx – clinopyroxene, Grt – garnet, Ol – olivine, Qz – quartz.

но, при этом в единичных зернах определены грани ромбододекаэдрической формы. Цвет этих гранатов варьируется от медово-красного до вишнево-красного. В Прасковье-Евгеньевской копи гранаты скарновых ассоциаций имеют темно-красный цвет и ромбододекаэдрический габитус, а в силикатно-карбонатных ассоциациях – зеленовато-черный цвет и ромбододекаэдрический габитус. Зерна гранатов Шишимской копи зеленовато-коричневые. Характерными габитусными формами этих кристаллов являются комбинации ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра.

Преимущественно темный, до черного, цвет и комбинация двух простых форм (ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра), свойственные для гранатов из силикатно-карбонатных пород, вероятно, могут указывать на существенное количество в составе

этих гранатов Fe^{3+} (Костов, 1971). Гранаты из известковых скарнов обладают, как правило, красноватым цветом и ромбододекаэдрическим габитусом, что может свидетельствовать о значительном количестве в составе Al^{3+} (Костов, 1971).

Состав гранатов по главным элементам. По данным SEM-EDS для этих гранатов рассчитаны их кристаллохимические формулы, формульные коэффициенты которых представлены в табл. 1 и 2. В режиме композиционного контраста (BSE) изучено внутреннее строение гранатов, при этом отчетливой зональности в строении зерен не наблюдается (рис. 4). Тем не менее по данным SEM-EDS для ряда гранатов выявлено зональное строение (рис. 5) и наиболее контрастно зональность проявлена в гранатах из скарновых минеральных ассоциаций. Например, в гранатах из пород Губенско-

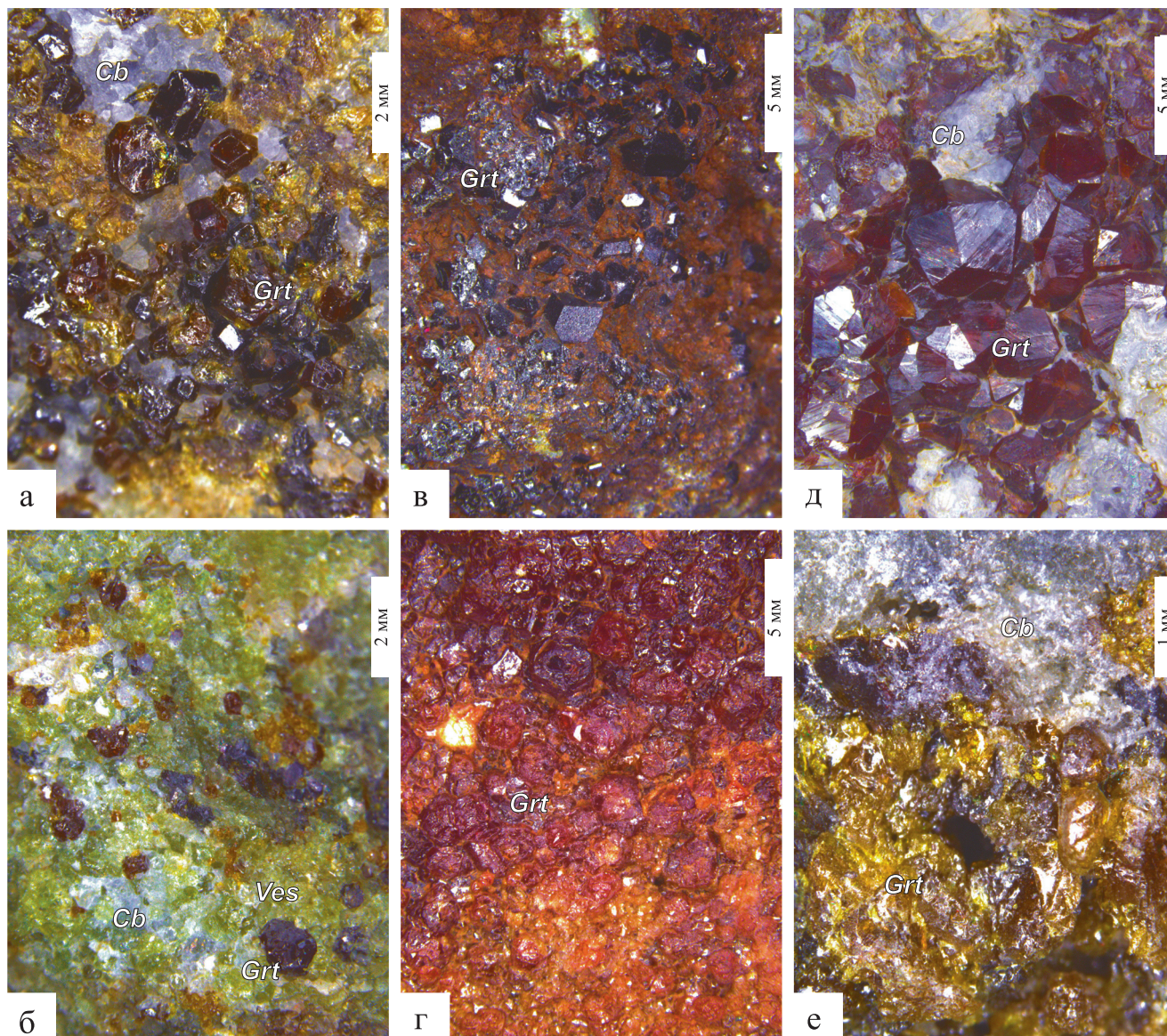


Рис. 3. Фотографии минералов из силикатно-карбонатных пород Прасковье-Евгеньевской копи (а), скарнов Зеленцовской копи (б), силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи (в), скарнов Губенского массива (г), скарнов Ахматовской копи (д), силикатно-карбонатных пород Шишимской копи (е).

Cb – карбонаты, *Grt* – гранат, *Ves* – везувиан.

Fig. 3. Photos of minerals from silicate-carbonate rocks of the Praskovie-Evgenyevskaya mine (a), skarn rocks of the Zelentsovskaya mine (б), rocks of the Perovskitovaya mine (в), rocks of the Gubensky massif (г), rocks of the Akhmatovskaya mine (д), rocks of the Shishimskaya mine (е).

Cb – carbonates, *Grt* – garnet, *Ves* – vesuvian.

го массива центральные части зерен состоят примерно на 70% изgrossулярового и на 30% из андрадитового минералов, тогда как в периферийных частях доля grossулярового минерала может составлять 60%, а доля андрадитового минерала повышается до 40%. Наглядным примером зонального строения являются гранаты из скарновых пород Прасковье-

Евгеньевской копи, где центральные части зерен существенно андрадитовые (до 90%), но при этом в краевых зонах кристаллов на долю андрадитового минерала приходится не более 70% и на долю grossулярового минерала – около 30%. В одном из гранатов скарновых минеральных ассоциаций Зеленцовской копи центральная часть зерна состоит на 60 и 40%

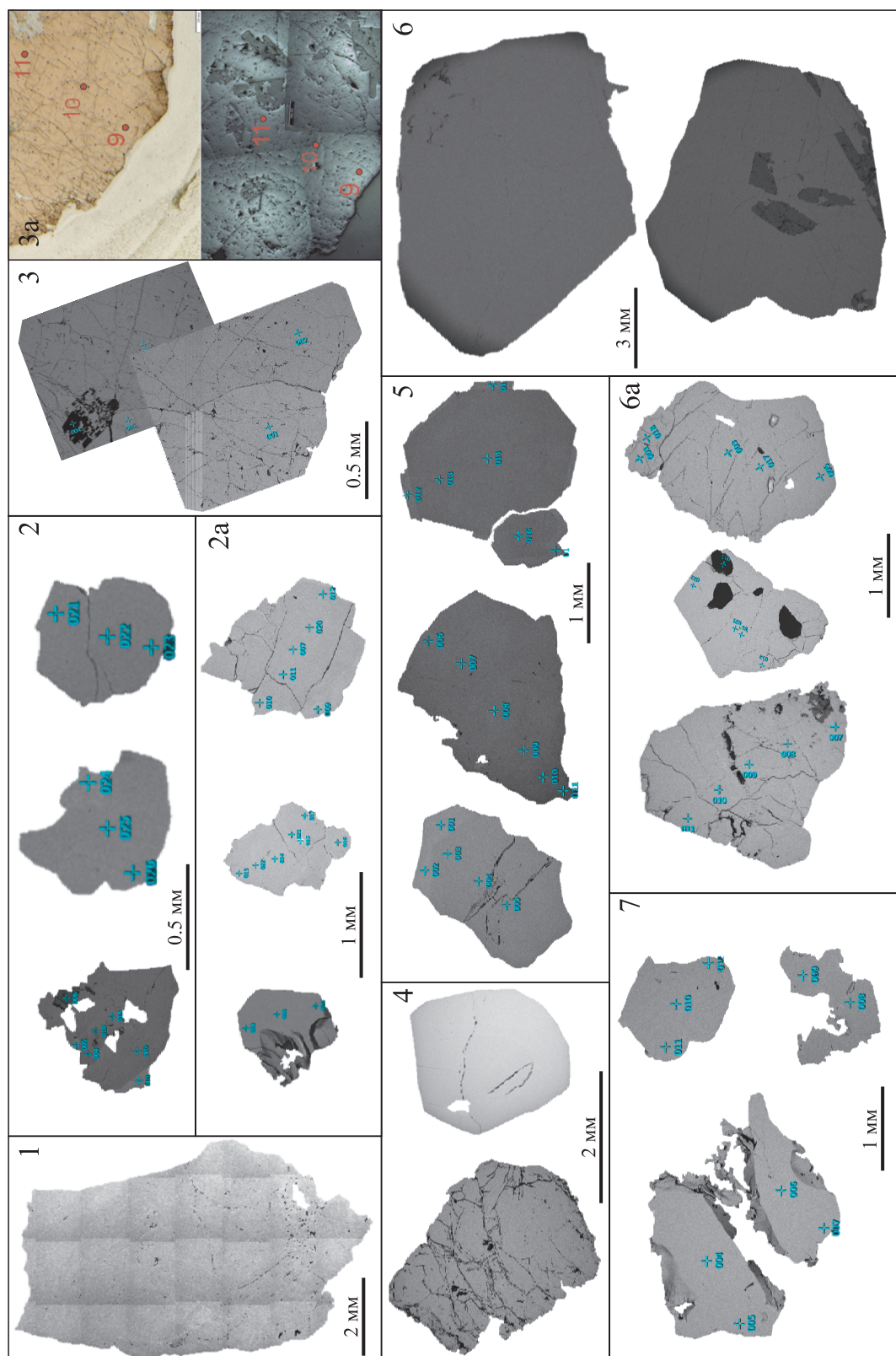


Рис. 4. Изображения зерен гранатов в обратно-отраженных электронах.

Гранаты из пород: 1–3, 5, 6 – скарновых, 2a, 4, 7 – силикатно-карбонатных; из копий: 1 – Ахматовской, 2 и 2a – Зеленцовской, 3 и 3a – Николае-Максимовской, 4 – Перовской, 5 – Губенской, 6 и 6a – Прасковье-Евгеньевской, 7 – Шиховской. Фрагмент 3a – оптическое изображение в проходящем и отраженном свете фрагмента рис. 3.

Fig. 4. Images of garnet grains in the back-scattered electrons.

Garnets from rocks: 1–3, 5, 6 – skarn, 2a, 4, 7 – silicate-carbonate; from mine: 1 – Akhmatovskaya, 2 and 2a – Zelentsovskaya, 3 and 3a – Nikolaj-Maksimovskaya, 4 – Perovskaya, 5 – of the Gubenskaya massif, 6 and 6a – Praskovie-Evgenyevskaya, 7 – Shishinskaya mine. Fragment 3a is an optical image in transmitted and reflected light of Fig. 3.

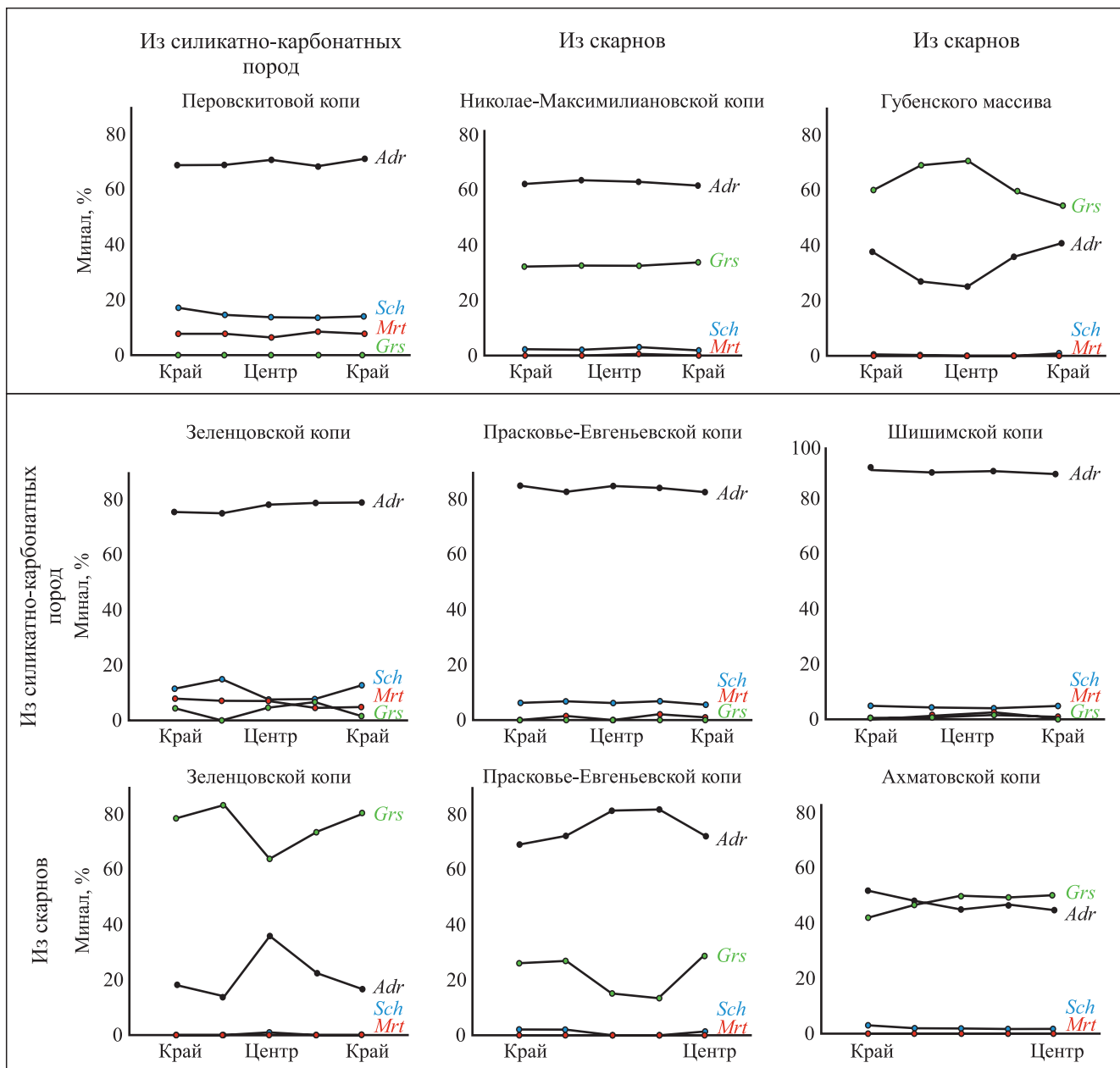


Рис. 5. Изменчивость минального состава по профилю изученных гранатов.

Adr – андрадит, Grs – гроссуляр, Mrt – моримотоит, Sch – шорломит.

Fig. 5. Variability of the end-member composition along the profile of the studied garnets.

Adr – andradite, Grs – grossular, Mrt – morimotoite, Sch – schorlomite.

из гроссулярового и андрадитового миналов, а периферийная – на 80 и 20% соответственно. В гранатах из скарных Ахматовской копи примерно в равных долях присутствуют андрадитовый и гроссуляровый миналы. В составе всех гранатов из скарных на долю шорломитового и моримотоитового миналов приходится не более 3%.

В отличие от гранатов из скарных минеральных ассоциаций гранаты из силикатно-карбонатных

пород более однородны. Во всех случаях в составе преобладает андрадитовый минал (от 70 до 95%) с различными долями шорломитового и моримотоитового миналов, при этом доля гроссулярового минала в этих гранатах не превышает 10%. Наиболее богаты шорломитовым и моримотоитовым миналами гранаты из силикатно-карбонатных пород Перовскитовых копей, суммарная доля которых достигает 30% при доле андрадитового ми-

нала 70%. Гранаты из силикатно-карбонатных пород Шишимской копи содержат наименьшее количество шорломитового и моримотоитового миналов (в сумме до 10%), при этом доля андрадитового минала составляет 90%. В гранатах из силикатно-карбонатных пород Зеленцовской и Прасковье-Евгеньевской копи на долю андрадитового минала приходится от 70 до 90%, а на долю шорломитового и моримотоитового миналов – в сумме от 10 до 30%, что отражено на диаграммах их минального состава (рис. 6).

С учетом общепринятой формулы гранатов $\{X_3\}[Y_2](Z_3)\phi_{12}$ (Grew et al., 2013) в исследуемых гранатах наиболее сильно изоморфизм проявлен в позиции $[Y_2]$. Помимо изоморфного замещения Fe^{3+} и Al^{3+} в позицию $[Y_2]$ входит Ti^{4+} . В гранатах из силикатно-карбонатных пород средние содержания оксидов элементов в позиции $[Y_2]$ составляют (в скобках – минимум–максимум), мас. %: TiO_2 – 3.3 (1.4–6.4), Al_2O_3 – 1.7 (0.8–3.0), Fe_2O_3 – 26 (22–29). В гранатах из пород со скарновыми минеральными ассоциациями средние содержания оксидов элементов в этой же позиции, мас. %: TiO_2 – 0.7 (0–1.8), Al_2O_3 – 10.7 (5.8–17.9), Fe_2O_3 – 16.4 (9.0–22.4). В позицию (Z_3) вместе с Si^{4+} изоморфно также могут входить Al^{3+} , Ti^{4+} и Fe^{3+} . Кроме того, у гранатов из силикатно-карбонатных пород в ряде случаев наблюдается избыточное заполнение додекаэдрической $\{X_3\}$ позиции и неполное заполнение октаэдрической $[Y_2]$ и тетраэдрической (Z_3) позиций. Подобная особенность может быть объяснена тем, что в структуру этих гранатов входит вода, которая не измеряется методом SEM-EDS. Данное предположение требует дополнительного изучения состава этих гранатов, например, при помощи метода SIMS.

Редкие и редкоземельные элементы в составе гранатов. Анализ геохимических данных показал, что наиболее информативными редкими элементами выступают Ti, U, Y, Zr, Hf и Nb. Установлена положительная корреляционная связь Ti с U ($r = 0.79$ при критическом значении $r = 0.31$ (2 σ)), Y ($r = 0.82$), Zr ($r = 0.74$), Hf ($r = 0.79$) и Nb (0.74). Фигуративные точки на бинарных диаграммах в координатах содержания этих элементов (рис. 7) размещаются в виде трех дискретных групп разных по составу гранатов, формируя при этом общий тренд изменения состава гранатов в ряду гроссуляр–андрадит–Ti-андрадит.

Выявлено два типа распределения REE. Первый тип установлен для гранатов из силикатно-карбонатных пород (обогащение LREE и HREE). Второй тип характерен для гранатов из скарновых минеральных ассоциаций (обеднение LREE и HREE). Примечательно, что общий уровень содержания редкоземельных элементов (рис. 8) в гранатах из силикатно-карбонатных пород (ΣREE 2895 г/т) на порядок больше, чем в грана-

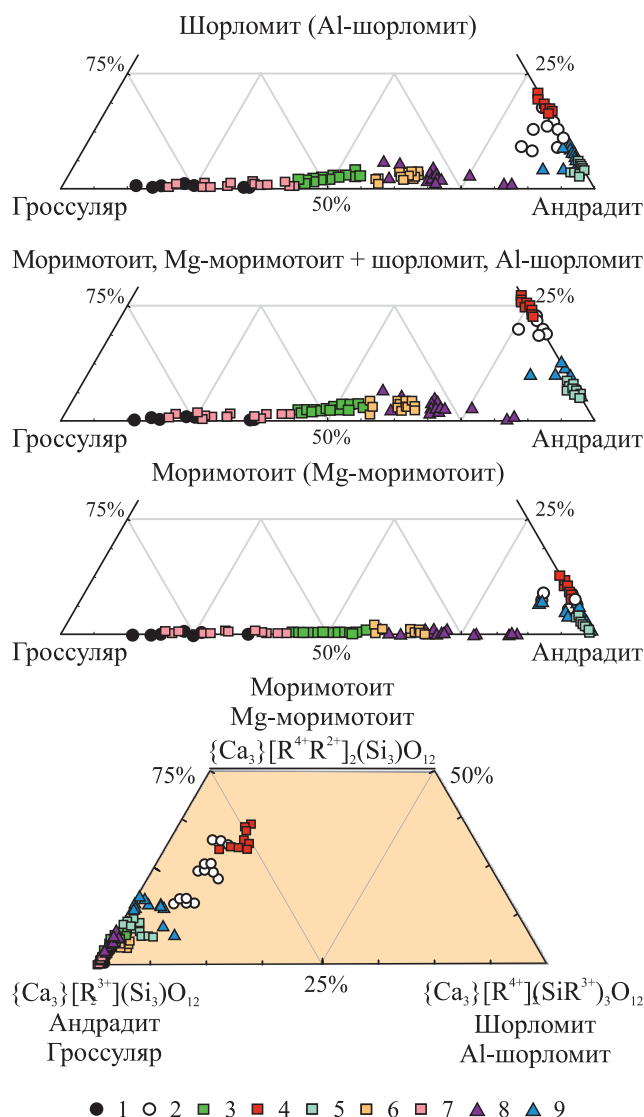


Рис. 6. Диаграмма минального состава изученных гранатов.

1, 3, 6–8 – из скарновых минеральных ассоциаций; 2, 4, 5, 9 – из силикатно-карбонатных пород; из копей: 1 и 2 – Зеленцовской, 3 – Ахматовской, 4 – Перовскитовой, 5 – Шишимской, 6 – Николае-Максимилиановской, 7 – Губенского массива, 8 и 9 – Прасковье-Евгеньевской.

Fig. 6. Diagram of the end-member composition of the studied garnets.

1, 3, 6–8 – from skarn mineral associations; 2, 4, 5, 9 – from silicate-carbonate rocks; from mines: 1 and 2 – Zelentsovskaya, 3 – Akhmatovskaya, 4 – Perovskitovaya, 5 – Shishimskaya, 6 – Nikolaje-Maximilianovskaya, 7 – Gubensky massif, 8 and 9 – Praskovie-Evgenyevskaya.

тах из скарновых минеральных ассоциаций (ΣREE 246 г/т). При этом второй тип можно разделить на точки с более высоким уровнем содержания HREE и пониженным содержанием HREE. Причины такого различия не очевидны: возможно, это связано с варьирующимся количеством в породах дру-

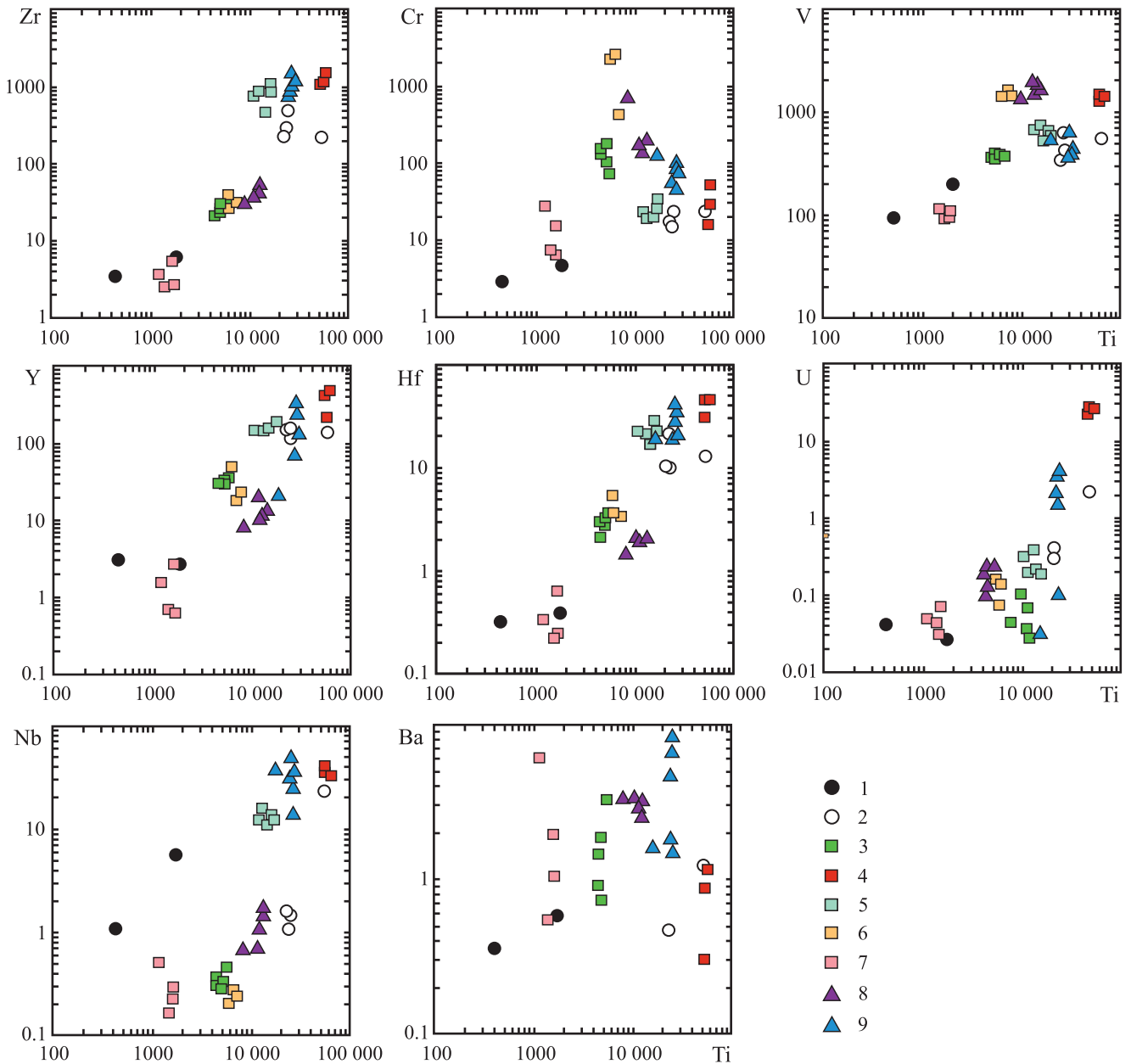


Рис. 7. Графики содержания (г/г) Ti относительно редких элементов в составе гранатов.

1, 3, 6–8 – из скарновых минеральных ассоциаций; 2, 4, 5, 9 – из силикатно-карбонатных пород; из копей: 1 и 2 – Зеленцовской, 3 – Ахматовской, 4 – Перовскитовой, 5 – Шишимской, 6 – Николае-Максимилиановской, 7 – Губенского массива, 8 и 9 – Прасковье-Евгеньевской.

Fig. 7. Plots (ppm) of the Ti content relative to trace elements in garnets.

1, 3, 6–8 – from skarn mineral associations; 2, 4, 5, 9 – from silicate-carbonate rocks; from mines: 1 and 2 – Zelentsovskaya, 3 – Akhmatovskaya, 4 – Perovskitovaya, 5 – Shishimskaya, 6 – Nikolaje-Maximilianovskaya, 7 – Gubensky massif, 8 and 9 – Praskovie-Evgenyevskaya.

гих минералов-концентраторов HREE, например пироксенов или амфиболов. Соотношение LREE к HREE в гранатах варьируется. 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 и Губенского массива отношение LREE/HREE равно 0.20, 0.15 и 0.98, а в гранатах из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой и Шишимской копей – 0.64 и 0.46 соответственно.

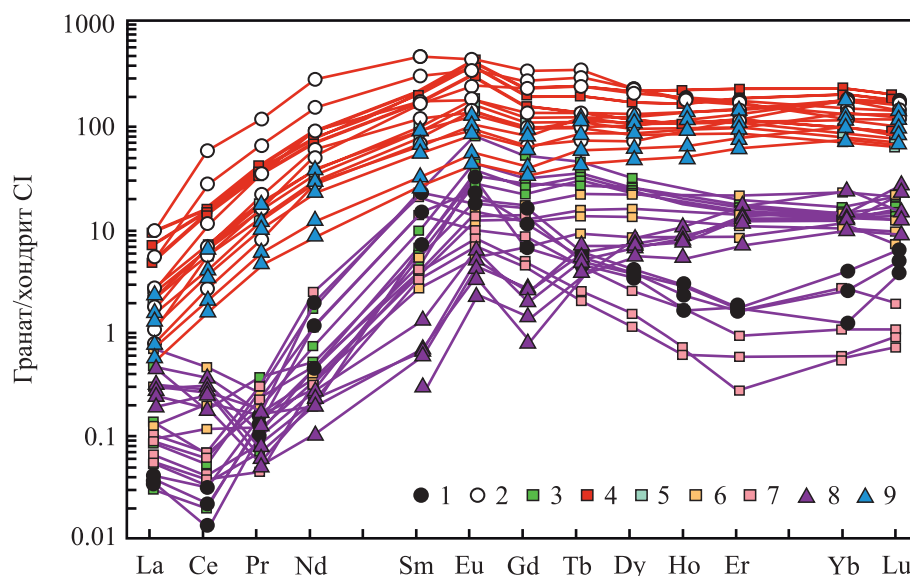


Рис. 8. Спектры распределения REE, нормированные по хондриту CI (McDonough, Sun, 1995).

Гранаты: 1, 3, 6–8 – из скарновых минеральных ассоциаций (фиолетовые линии); 2, 4, 5, 9 – из силикатно-карбонатных пород (красные линии); из копей: 1 и 2 – Зеленцовской, 3 – Ахматовской, 4 – Перовскитовой, 5 – Шишимской, 6 – Николае-Максимилиановской, 7 – Губенского массива, 8 и 9 – Прасковье-Евгеньевской.

Fig. 8. REE distribution spectra normalized to CI chondrite (McDonough, Sun, 1995).

Garnets: 1, 3, 6–8 – from skarn mineral associations (purple lines); 2, 4, 5, 9 – from silicate-carbonate rocks (red lines); from mines: 1 and 2 – Zelentsovskaya, 3 – Akhmatovskaya, 4 – Perovskitovaya, 5 – Shishimskaya, 6 – Nikolaje-Maximilianovskaya, 7 – Gubensky massif, 8 and 9 – Praskovie-Evgenyevskaya.

Дополнительная особенность спектров распределения REE гранатов – 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 силикатно-карбонатных пород могли быть образованы в результате единого процесса. Избыток Eu, вероятно, также 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 (2010) для скарнов Ахматовской копи. В среднем отношение Eu/Eu^* для гранатов из скарнов и силикатно-карбонатных пород 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 и Губенского массива отношение Eu/Eu^* составляет 2.56, 1.71 и 1.35, а в гранатах из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой и Шишимской копей – 1.92 и 1.49 соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Для решения вопросов генезиса гранатосодержащих пород силикатно-карбонатного состава автора-

ми был проведен сравнительный анализ содержания главных, редких и редкоземельных элементов в составе кальциевых гранатов из скарнов (Gaspar et al., 2008; Fei et al., 2019; Tian et al., 2019; Duan et al., 2020; Jiang et al., 2020; Stavrev et al., 2020; Kostić et al., 2021; Li et al., 2021), из ультраосновных щелочных комплексов (УЩК) (Сальникова и др., 2018; Гриценко, 2018; Yang et al., 2018; Стифеева и др., 2020) и карбонатитов (Костюк и др., 2021; Samal et al., 2021; Savard, Mitchell, 2021). Обобщенные литературные данные отражены на рис. 9а, результаты собственной работы, совмещенные с литературными данными, – на рис. 9б. Стоит отметить, что кальциевые гранаты из УЩК и карбонатитов сходны по своему составу, как по главным, так и по редким и редкоземельным элементам. При этом для этих гранатов моримотоитовый и шорломитовый миналы в сумме могут достигать более 70%. В составе гранатов из скарнов в различных соотношениях присутствуют андрадитовый и гроссуляровый миналы. В этих гранатах шорломитовый и моримотоитовый миналы могут в сумме достигать 25%. Однако главные элементы малоинформативны, а изучение содержания REE в составе гранатов позволяет сделать вывод об их генетической принадлежности. Суммарное содержание REE, как правило, на несколько порядков выше в гранатах из УЩК и карбонатитов, чем в гранатах из скарнов.

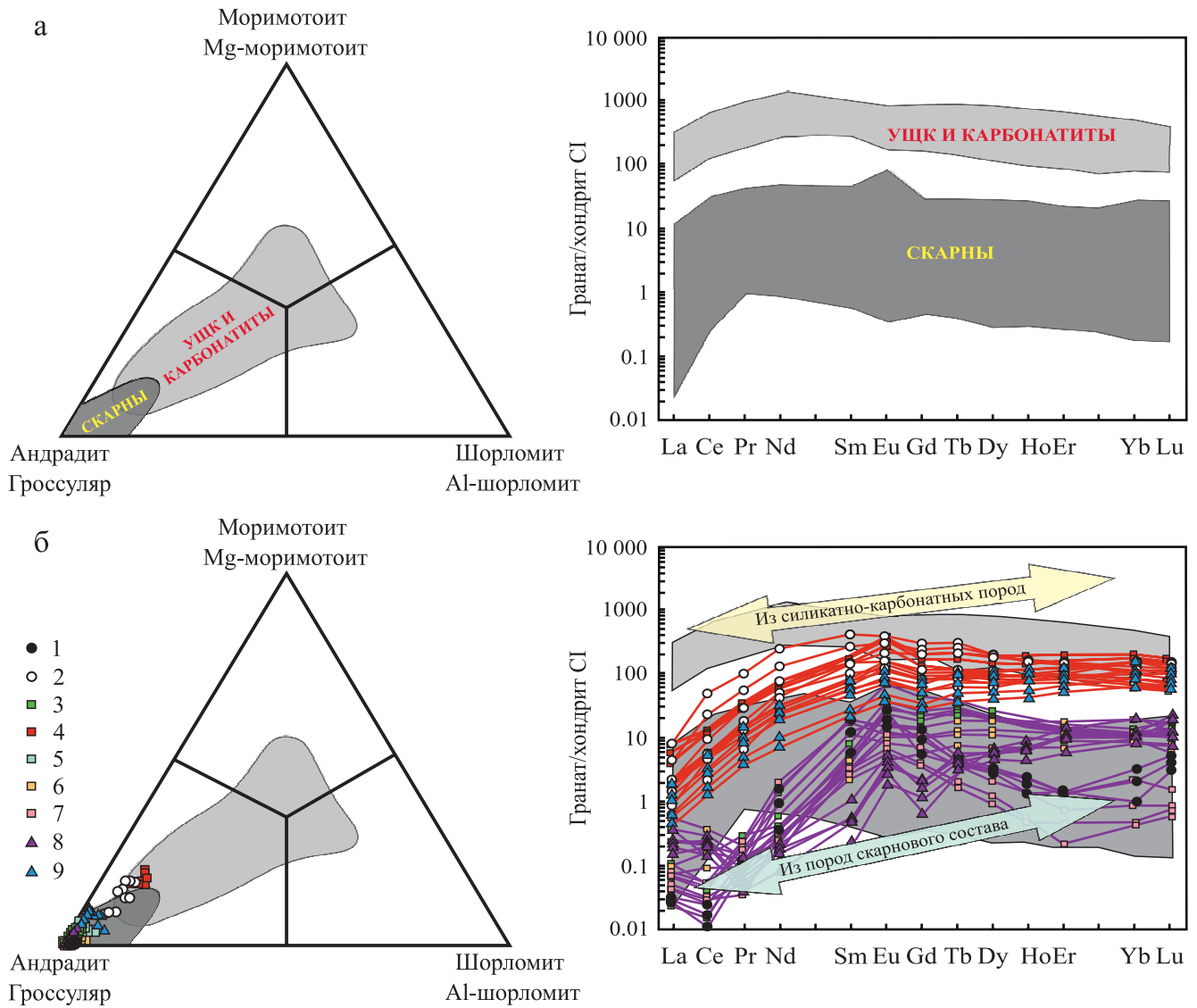


Рис. 9. Обобщенный состав гранатов из пород различного генезиса (треугольная диаграмма в минальных долях и диаграмма спектров распределения REE).

а – литературные данные, б – результаты собственной работы совместно с литературными данными. УЩК – ультраосновные щелочные комплексы. Гранаты из копей: 1 и 2 – Зеленцовской, 3 – Ахматовской, 4 – Перовскитовой, 5 – Шишимской, 6 – Николае-Максимилиановской, 7 – Губенского массива, 8 и 9 – Прасковье-Евгеньевской.

Fig. 9. The generalized composition of garnets from rocks of different genesis (the triangular diagram in the minal fractions and the diagram of REE distribution spectra).

а – published data, б – results of the own work combined with published data. УЩК – ultramafic and alkaline complexes. Garnets from mines: 1 and 2 – Zelentsovskaya, 3 – Akhmatovskaya, 4 – Perovskitovaya, 5 – Shishimskaya, 6 – Nikolaje-Maximilianovskaya, 7 – Gubensky massif, 8 and 9 – Praskovie-Evgenyevskaya.

В результате геохимического изучения состава гранатов из силикатно-карбонатных пород и их ореолов, вскрытых минеральными копиями Южного Урала, установлены различия в их минеральном составе. Примечательно, что содержание U, Y, Zr, Hf и Nb увеличивается в ряду гроссуляр–андрадит–Ti-андрадит. Гранаты из скарновых минеральных ассоциаций имеют промежуточный состав между ан-

драдитом и гроссуляром, а гранаты из силикатно-карбонатных пород отвечают по составу андрадиту, в котором доля шорломитового и моримотоитового миналов в сумме может достигать 30%. Для гранатов из силикатно-карбонатных пород, кроме того, характерно повышенное содержание LREE, как и для кальциевых гранатов из УЩК и из карбонатитов, но, учитывая, что и общая сумма

REE в гранатах из силикатно-карбонатных пород Кусинско-Копанского комплекса все-таки меньше суммы REE в гранатах из УЩК и карбонатитов, а сумма LREE значительно меньше, карбонатитовый генезис силикатно-карбонатных пород маловероятен. По всей видимости, различия в составе гранатов из силикатно-карбонатных пород и их ореолов со скарновыми минеральными ассоциациями могут быть обусловлены вариациями состава протолита, по которому были образованы эти породы, но это предположение требует дальнейших исследований.

Вероятно, в среднерифейское время при внедрении пород основного состава (габброидов) были захвачены обломки вмещающих карбонатных пород (например, доломитов саткинской свиты), в результате чего произошла контактово-метасоматическая реакция этих пород (Мясников, 1954), которая привела к образованию роговиков в зонах контакта и скарновых минеральных ассоциаций в приконтактных ореолах. Затем, в раннепалеозойское время, в результате регионального метаморфизма (Гекимянц, 2000) при перекристаллизации пород могла произойти повторная контактово-метасоматическая реакция габброидов с захваченными карбонатными породами. Эта реакция повлекла за собой повторное перераспределение химических элементов, при котором из карбонатных пород могли быть вынесены Ca и Mg, а из габброидов – Ti, Fe, Cr, Mg, Al, Si, REE и ряд несовместимых элементов (U, V, Hf, Y, Nb, Zr и Ba). Таким образом, в зонах контакта габброидов и карбонатов был создан геохимический барьер с повышенным содержанием Ti, Fe, Cr, Mg, Al, Si, REE и ряда несовместимых элементов, который привел к образованию пород магнезиально-скарнового состава. В результате метаморфизма захваченные карбонатные породы были перекристаллизованы в обедненный магнием кальцитовый мрамор, который по мере простираения в сторону зон контакта с габбро обогащается Fe-Mg силикатными минералами (оливином, гумитом, везувианом и гранатом) и становится силикатно-карбонатной породой (т. е. силикатным мрамором).

Источники перечисленных выше редких и редкоземельных элементов в гранатах из силикатно-карбонатных образований, расположенных в доломитах саткинской свиты, также могли послужить интрузивные образования Кусинско-Копанского комплекса, который с востока обрамляет эту доломитовую толщу. Такие преобразования могли привести к изменению Rb-Sr и U-Pb систем карбонатных минералов (Кузнецов и др., 2007; Овчинникова и др., 2008, 2014). Изучение Rb-Sr и U-Pb изотопных систем в центральных частях тел силикатно-карбонатных пород, где могли остаться участки реликтовых карбонатных пород, в сравнении с доломитами саткинской свиты может дать допол-

нительную информацию о генезисе силикатно-карбонатных пород в минералогических копиях Южного Урала. Изотопно-геохимические исследования с микроаналезами карбонатных минералов планируется провести по отработанной авторами методике для палеонтологических остатков (Zakharov et al., 2022).

На основе литературных данных, петрографических наблюдений и анализа особенностей состава гранатов из силикатно-карбонатных пород и их ореолов можно сделать вывод, что силикатно-карбонатные породы, вскрытые копиями на западном склоне Южного Урала, не следует интерпретировать как “карбонатиты”. По всей видимости, вскрытые минеральными копиями Южного Урала силикатно-карбонатные породы и их ореолы образованы в результате геологического процесса, наиболее близкого по своей сути к скарнообразованию.

Благодарности

Авторы благодарны О.Л. Галанкиной (ИГГД РАН), С.Г. Симакину и Е.В. Потапову (ЯФ ФТИАН РАН) за проведение аналитических исследований, Г.Е. Ратьковскому (ООО “Новомэк Инжиниринг”) – за совместный отбор минеральных коллекций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев А.А., Алексеева Г.В., Ковалев С.Г. (2000) Расслоенные интрузии Западного склона Урала. Уфа: Гилем, 188 с.
- Аулов Б.Н., Владимирцева Ю.А., Гвоздик Н.И., Королькова З.Г., Левин Ф.Д., Липаева А.В., Потапова М.Н., Самозванцев В.А. (2015) Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-6 1:200 000. Изд-е 2-е. Сер. Южно-Уральская. Л. N-40-ХП – Златоуст. Объяснит. записка. М.: МФ ВСЕГЕИ, 365 с.
- Белковский А.И., Локтина И.Н., Нестеров А.Р. (1998) Минеральные копи Шишимских-Назямских гор: предкарбонатитовые скарны и ранние (безрудные) карбонатиты. *Проблемы петрогенезиса и рудообразования*. Тез. докл. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 12-14.
- Бочарникова Т.Д., Холоднов В.В., Шагалов Е.С. (2011) Состав и источники флюидов в скарнах минеральных копей кусинско-копанского интрузивного комплекса (Южный Урал). *Литосфера*, (5), 124-130.
- Гекимянц В.М. (2000) Минералогия титана и циркония в скарнах, родингитах и родингитоподобных образованиях Западного Урала. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 21 с.
- Гриценко Ю.Д. (2018) Титановые гранаты щелочно-ультраосновных массивов Маймеч-Котуйской провинции. *Геология, магматизм и металлогения Центра Азии. 2018: Рудно-магматические системы Сангилены (щелочные интрузивы, карбонатиты)*. 25-32.
- Костов И. (1971) Минералогия. М.: Мир, 590 с.
- Костюк А.В., Горбачев Н.С., Некрасов А.Н. (2021) Петрогенезис гранатсодержащего карбонатита, район Тромсе, Норвегия. *Геохимия*, **66**(8), 756-768. <https://doi.org/10.31857/S0016752521080033>

- Краснобаев А.А., Пучков В.Н., Козлов В.И., Сергеева Н.Д., Бушарина С.В., Лепехина Е.Н. (2013) Цирконология навьшских вулканитов айской свиты и проблема возраста нижней границы рифея на Южном Урале. *Докл. АН*, **448**(4), 437-442. <https://doi.org/10.7868/S086956521304021X>
- Краснобаев А.А., Ферштатер Г.Б., Беа Ф., Монтеро П. (2006) Цирконовый возраст габбро и гранитоидов кусинско-копанского комплекса (Южный Урал). *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 154, 300-303.
- Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т., Горохов И.М., Маслов А.В., Константинова Г.В., Кутявин Э.П. (2007) Изотопный состав Sr в нижнерифейских карбонатных породах магнетитосодержащей саткинской свиты, Южный Урал. *Докл. АН*, **414**(2), 233-238.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Маслов А.В. (2003) Sr-изотопная характеристика и Pb-Pb возраст известняков бакальской свиты (типовой разрез нижнего рифея, Южный Урал). *Докл. АН*, **391**(6), 794-798.
- Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Семихатов М.А., Горохов И.М., Каурова О.К., Крупенин М.Т., Васильева И.М., Гороховский Б.М., Маслов А.В. (2008) Sr изотопная характеристика и Pb-Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **16**(2), 16-34.
- Кутырев А.В., Матвеева П.А., Степанов С.Ю. (2014) Особенности морфологии и состава цинковых шпильей различных месторождений мира. *Металлогения древних и современных океанов*, (1), 212-215.
- Левашова Е.В., Скублов С.Г., Ойцева Т.А., Дьячков В.А., Ли С.Х., Ли Ч.Л., Шатова Н.В., Шатов В.В. (2022) Изотопно-геохимические особенности циркона из постколлизийных гранитов: на примере рибекитовых гранитов Верхнее Эспе, Восточный Казахстан. *Геохимия*, **67**(1), 3-18. <https://doi.org/10.31857/S0016752522010083>
- Мясников В.С. (1954) Минеральные копи Шишимских и Назямских гор. *Минералогия Урала*. М.; Л.: АН СССР. Т. 1, 250-268.
- Мясников В.С. (1940) О титановом везувииане из Перовскитовой и Ахматовской копей на Южном Урале. *Докл. АН СССР*, **28**(5), 445-448.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Васильева И.М., Горохов И.М., Крупенин М.Т., Турченко Т.Л. (2008) Pb-Pb возраст преобразования осадочных фосфоритов в нижнерифейских карбонатных отложениях, саткинская свита Южный Урал. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **16**(2), 35-40.
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т., Васильева И.М., Каурова О.К. (2018) Pb-Pb возраст рифейских магнетитов Бакальского рудного поля. *Докл. АН*, **481**(5), 529-533. <https://doi.org/10.31857/S086956520002125-0>
- Овчинникова Г.В., Кузнецов А.Б., Крупенин М.Т., Горохов И.М., Каурова О.К., Маслов А.В., Гороховский Б.М. (2014) U-Pb систематика протерозойских магнетитов Саткинского месторождения Южного Урала: источник флюида и возраст. *Докл. АН*, **456**(2), 219-222. <https://doi.org/10.7868/S0869565214140229>
- Попов В.А. (2001) Кристаллы монтчеллита из Шишимской копи на Южном Урале. *Уральский геол. журнал*, (5), 140-143.
- Попов В.А. (2012) К минералогии Прасковье-Евгеньевской копи на Южном Урале. *Уральская минералогическая школа – 2012*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 134-139.
- Попов В.А. (2010) Минералогические исследования скарнов и карбонатитов Ахматовской копи. *Уральский минералог. сб.*, (17), 109-117.
- Румянцева Н.А., Скублов С.Г., Ванштейн Б.Г., Ли С.Х., Ли Ч.Л. (2022) Циркон из габброидов хребта Шака (Южная Атлантика): U-Pb возраст, соотношение изотопов кислорода и редкоземельный состав. *Зап. Росс. минералог. об-ва*, **151**(1), 49-73. <https://doi.org/10.31857/S0869605522010099>
- Сальникова Е.Б., Стифеева М.В., Никифоров А.В., Ярмолук В.В., Котов А.Б., Анисимова И.В., Сугорокова А.М. Врублевский В.В. (2018) Гранаты ряда андрадит–моримотоит–потенциальные минералы–геохронометры для U-Pb-датирования ультраосновных щелочных пород. *Докл. АН*, **480**(5), 583-586. <https://doi.org/10.7868/S0869565218050171>
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В., Горохов И.М., Овчинникова Г.В. (2009) Стратотип нижнего рифея – бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и С-изотопные характеристики карбонатных пород. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **17**(6), 17-45.
- Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. (2022) Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE). *Зап. Горн. ин-та*, (255), 455-469. <https://doi.org/10.31897/RMI.2022.40>
- Стативко В.С. (2022) Особенности распределения редких и редкоземельных элементов в гранатах из силикатно-карбонатных пород Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал). *Металлогения древних и современных океанов*, **28**, 193-197.
- Стативко В.С., Степанов С.Ю., Шагалов Е.С. (2019) Химический состав и природа гранатовой минерализации в жильных силикатно-карбонатных породах, пространственно сопряженных с Кусинско-Копанским габбровым интрузивом, Южный Урал. *Новое в познании процессов рудообразования*. Девятая Рос. молодеж. науч.-практ. школа с междунар. участием, 397-401.
- Степанов С.Ю., Пучков В.Н., Паламарчук Р.С., Попов В.А., Лепехина Е.Н., Шарпёнок Л.Н., Антонов А.В. (2020) Первое свидетельство палеозойской эндогенной активности на западном склоне Южного Урала. *Докл. РАН*, **493**(1), 21-26. <https://doi.org/10.31857/S2686739720070208>
- Степанов С.Ю., Шарпёнок Л.Н., Паламарчук Р.С., Глазов А.И. (2017) Особенности распределения микропримесей в перовските из скарнов и жильных кальцитов образований Чернореченского и Назямского хребтов (Южный Урал). *Минералогия*, **3**(1), 61-70.
- Стифеева М.В., Сальникова Е.Б., Арзамасцев А.А., Котов А.Б., Гроздев В.Ю. (2020) Кальциевые гранаты как источник информации о возрасте щелочно-ультраосновных интрузий Кольской магматической провинции. *Петрология*, **28**(1), 72-84. <https://doi.org/10.31857/S0869590320010069>
- Холоднов В.В., Ронкин Ю.Л., Ферштатер Г.Б., Прибавкин С.В., Бородин Н.С., Лепехина О.П., Попо-

- ва О.Ю. (2006) Новые Sm-Nd изотопные данные о возрасте Кусинского габбрового массива (Южный Урал). *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 154, 331-334.
- Холоднов В.В., Ферштатер Г.Б., Ронкин Ю.Л., Бородин Н.С., Прибавкин С.В., Лепихина О.П. (2010) Sm-Nd, Rb-Sr возраст габброидов, гранитоидов и титаномагнетитовых руд из расслоенных интрузий Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал). *Докл. АН*, **432**(5), 650-654.
- Шилин Л.Л. (1951) О гранатах Шишимских гор. *Тр. минералог. музея*, (3), 146-1951.
- Abdel Gawad A.E., Ene A., Skublov S.G., Gavrilchik A.K., Ali M.A., Ghoneim M.M., Nastavkin A.V. (2022) Trace element geochemistry and genesis of beryl from Wadi Nugrus, South Eastern Desert, Egypt. *Minerals*, **12**(2), 206. <https://doi.org/10.3390/min12020206>
- Duan X.X., Ju Y.F., Chen B., Wang Z.Q. (2020) Garnet geochemistry of reduced Skarn system: implications for fluid evolution and Skarn formation of the Zhuxiling W (Mo) deposit, China. *Minerals*, **10**(110) 1024. <https://doi.org/10.3390/min10111024>
- Fei X., Zhang Z., Cheng Z., Santosh M. (2019) 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. *Amer. Mineralog. J. Earth Planet. Mater.*, **104**(10) 1455-1468. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6968>
- Gaspar M., Knaack C., Meinert L.D., Moretti R. (2008) REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(1), 185-205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.033>
- 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. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4201>
- Jiang X., Chen X., Zheng Y., Gao S., Zhang Z., Zhang Y., Zhang S. (2020) Decoding the oxygen fugacity of ore-forming fluids from garnet chemistry, the Longgen skarn Pb-Zn deposit, Tibet. *Ore Geol. Rev.*, **126**, 103770. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103770>
- Kostić B., Srećković-Batočanin D., Filipov P., Tančić P., Sokol K. (2021) Anisotropic grossular-andradite garnets: Evidence of two stage skarn evolution from Rudnik, Central Serbia. *Geol. Carpathica*, **72**(1), 17-25. <https://doi.org/10.31577/GeolCarp.72.1.2>
- Li Y., Yuan F., Jowitt S.M. et al. (2021) 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. *Ore Geol. Rev.*, **137**, 104304. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104304>
- Locock A.J. (2008) An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Comput. Geosci.*, **34**, 1769-1780. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.12.013>
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**(3-4), 223-253.
- Samal A.K., Srivastava R.K., Upadhyay D. (2021) Major, Trace, and Rare-Earth Element Geochemistry of Nb-V Rich Andradite-Schorlomite-Morimotoite Garnet from Ambadungar-Saividivan Alkaline Carbonatite Complex, India: Implication for the Role of Hydrothermal Fluid-Induced Metasomatism. *Minerals*, **11**(7), 756. <https://doi.org/10.3390/min11070756>
- Savard J.J., Mitchell R.H. (2021) Petrology of ijolite series rocks from the Prairie Lake (Canada) and Fen (Norway) alkaline rock-carbonatite complexes. *Lithos*, **396**, 106188. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106188>
- Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Li Q., Vanshtein B.G., Rezvukhin D.I., Li X. (2022) Zircon xenocrysts from the Shaka Ridge record ancient continental crust: New U-Pb geochronological and oxygen isotopic data. *J. Earth Sci.*, **33**(1), 5-16.
- Stavrev M., Peytcheva I., Hikov A., Vassileva R., von Quadt A., Guillon M., Grozdev R., Plotkina, Y. (2020) Late Cretaceous magmatism in part of the Western Rhodopes (Bulgaria): U-Pb dating on zircon and grossular-andradite garnets. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, **73**, 522-530. <https://doi.org/10.7546/CRABS.2020.04.11>
- Tian Z.D., Leng C.B., Zhang X.C., Zafar T., Zhang L.J., Hong W., Lai C.K. (2019) Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China. *Ore Geol. Rev.*, **112**, 103016. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103016>
- Yang Y.H., Wu F.Y., Yang J.H., Mitchell R.H., Zhao Z.F., Xie L.W., Huang C., Ma Q., Yang M., Zhao, H. (2018) U-Pb age determination of schorlomite garnet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, **33**(2), 231-239. <https://doi.org/10.1039/C7JA00315C>
- Zakharov Y.D., Kuznetsov A.B., Gavrilova A.A., Stativko V.S. (2022) A new ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr record of Cretaceous marine invertebrates from the palaeo-Pacific and its implication for stratigraphical and palaeoenvironmental reconstructions. *Cretac. Res.*, **139**, 105298. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2022.105298>

REFERENCES

- Abdel Gawad A.E., Ene A., Skublov S.G., Gavrilchik A.K., Ali M.A., Ghoneim M.M., Nastavkin A.V. (2022) Trace element geochemistry and genesis of beryl from Wadi Nugrus, South Eastern Desert, Egypt. *Minerals*, **12**(2), 206. <https://doi.org/10.3390/min12020206>
- Alekseev A.A., Alekseeva G.V., Kovalev S.G. (2000) Layered intrusions of the Western slope of the Urals. Ufa, Gilem Publ., 188 p. (In Russ.)
- Aulov B.N., Vladimirtseva Yu.A., Gvozdk N.I., Korol'kova Z.G., Levin F.D., Lipaeva A.V., Potashova M.N., Samozvantsev V.A. (2015) State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:200,000. Second ed. Series South Ural. Sheet N-40-XII – Chrysostom. Explanatory note. Moscow, MF VSEGEI, 365 p. (In Russ.)
- Belkovskii A.I., Loktina I.N., Nesterov A.R. (1998) Mineral mines of the Shishimsky-Nazyamsky mountains: pre-carbonatite skarns and early (barren) carbonatites. *Problems of petrogenesis and ore formation*. Tez. Report. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 12-14. (In Russ.)
- Bocharnikova T.D., Kholodnov V.V., Shagalov E.S. (2011) Composition and sources of fluids in the skarns of the mineral mines of the Kusinsko-Kopansky intrusive complex (Southern Urals). *Lithosphere (Russia)*, (5), 124-130. (In Russ.)

- Duan X.X., Ju Y.F., Chen B., Wang Z.Q. (2020) Garnet geochemistry of reduced Skarn system: implications for fluid evolution and Skarn formation of the Zhuxiling W (Mo) deposit, China. *Minerals*, **10**(110), 1024. <https://doi.org/10.3390/min10111024>
- Fei X., Zhang Z., Cheng Z., Santosh M. (2019) 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. *Amer. Mineral.: J. Earth Planet. Mater.*, **104**(10), 1455-1468. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6968>
- Gaspar M., Knaack C., Meinert L.D., Moretti R. (2008) REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(1), 185-205. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.033>
- Gekimiyants V.M. (2000) Mineralogy of titanium and zirconium in skarns, rodingites and rodingite-like formations of the Western Urals. Dis. ... cand. geol.-min. sci. Moscow, MGU, 21 p. (In Russ.)
- 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. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4201>
- Gritsenko Yu.D. (2018) Titanium garnets of alkali-ultramafic massifs of the Maimeche-Kotui province. *Geology, magmatism and metallogeny of the Central Asia. 2018: Sangilene Ore-Magmatic Systems (Alkaline Intrusions, Carbonatites)*, 25-32. (In Russ.)
- Jiang X., Chen X., Zheng Y., Gao S., Zhang Z., Zhang Y., Zhang S. (2020) Decoding the oxygen fugacity of ore-forming fluids from garnet chemistry, the Longgen skarn Pb-Zn deposit, Tibet. *Ore Geol. Rev.*, **126**, 103770. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103770>
- Kholodnov V.V., Ronkin Yu.L., Fershtater G.B., Pribavkin S.V., Borodina N.S., Lepikhina O.P., Popova O.Yu. (2006) New Sm-Nd isotope data on the age of the Kusinsky gabbro massif (Southern Urals). *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 154, 331-334. (In Russ.)
- Kholodnov V.V., Fershtater G.B., Ronkin Yu.L., Borodina N.S., Pribavkin S.V., Lepikhina O.P. (2010) Sm-Nd, Rb-Sr age of gabbroids, granitoids and titanomagnetite ores from layered intrusions of the Kusinsky-Kopan complex (South Urals). *Dokl. Akad. Nauk*, **432**(5), 650-654. (In Russ.)
- Kostić B., Srećković-Batočanić D., Filipov P., Tančić P., Sokol K. (2021) Anisotropic grossular-andradite garnets: Evidence of two stage skarn evolution from Rudnik, Central Serbia. *Geol. Carpathica*, **72**(1), 17-25. <https://doi.org/10.31577/GeolCarp.72.1.2>
- Kostov I. (1971) Mineralogy. Moscow, Mir Publ., 590 p. (In Russ.)
- Kostyuk A.V., Gorbachev N.S., Nekrasov A.N. (2021) Petrogenesis of garnet-bearing carbonatite, Tromsø region, Norway. *Geochem. Int.*, **59**, 801-812 (translated from *Geokhimiya*, **66**(8), 756-768). <https://doi.org/10.1134/S0016702921080036>
- Krasnobaev A.A., Fershtater G.B., Bea F., Montero P. (2006) Zircon age of gabbro and granitoids of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals). *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 154, 300-303. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Puchkov V.N., Kozlov V.I., Sergeeva N.D., Busharina S.V., Lepekhina E.N. (2013) Zirconology of the Navysh volcanic rocks of the Ai Formation and the problem of the age of the lower Riphean boundary in the Southern Urals. *Dokl. Akad. Nauk*, **448**(4), 437-442. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S086956521304021X>
- Kutyrev A.V., Matveeva P.A., Stepanov S.Yu. (2014) Features of the morphology and composition of zinc spinels from various deposits of the world. *Metallogeniya Drevnykh i Sovremennykh Okeanov*, (1), 212-215. (In Russ.)
- Kuznetsov A.B., Krupenin M.T., Gorokhov I.M., Maslov A.V., Konstantinova G.V., Kutyavin E.P. (2007) Sr isotopic composition in the Lower Riphean carbonate features of the magnesite-bearing Satka Formation, Southern Urals. *Dokl. Akad. Nauk*, **414**(2), 233-238. (In Russ.)
- Kuznetsov A.B., Ovchinnikova G.V., Gorokhov I.M., Kaurova O.K., Krupenin M.T., Maslov A.V. (2003) Sr-isotope characteristics and Pb-Pb age of limestones of the Bakal Formation (type section of the Lower Riphean, Southern Urals). *Dokl. Akad. Nauk*, **391**(6), 794-798. (In Russ.)
- Kuznetsov A.B., Ovchinnikova G.V., Semikhatov M.A., Gorokhov I.M., Kaurova O.K., Krupenin M.T., Vasil'eva I.M., Gorokhovskii B.M., Maslov A.V. (2008) Sr isotopic characterization and Pb-Pb age of carbonate rocks of the Satka Formation, Lower Riphean Burzyanskaya Group of the Southern Urals. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **16**(2), 16-34. (In Russ.)
- Levashova E.V., Skublov S.G., Oitseva T.A., Dyachkov B.A., Li X.H., Li Q.L., Shatova N.V., Shatov V.V. (2022) First Age and Geochemical Data on Zircon from Riebeckite Granites of the Verkhnee Espe Rare Earth-Rare Metal Deposit, East Kazakhstan. *Geochem. Int.*, **60**, 1-15 (translated from *Geokhimiya*, **67**(1), 3-18). <https://doi.org/10.1134/S0016702922010086>
- Li Y., Yuan F., Jowitt S.M. et al. (2021) 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. *Ore Geol. Rev.*, **137**, 104304. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104304>
- Locock A.J. (2008) An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Comput. Geosci.*, **34**, 1769-1780. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.12.013>
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**(3-4), 223-253.
- Myasnikov V.S. (1954) Mineral mines of the Shishim and Nazyam mountains. *Mineralogy of the Urals*. Moscow; Leningrad, AN SSSR. T. 1, 250-268. (In Russ.)
- Myasnikov V.S. (1940). On the titanium vesuvian from the Perovskitovaya and Akhmatova mines in the South Urals. Report. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **28**(5), 445-448. (In Russ.)
- Ovchinnikova G.V., Kuznetsov A.B., Krupenin M.T., Gorokhov I.M., Kaurova O.K., Maslov A.V., Gorokhovskiy B.M. (2014) U-Pb systematics of Proterozoic magnesites of the Satka deposit in the Southern Urals: fluid source and age. *Dokl. Akad. Nauk*, **456**(2), 219-222. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S0869565214140229>
- Ovchinnikova G.V., Kuznetsov A.B., Krupenin M.T., Vasil'yeva I.M., Kaurova O.K. (2018) Pb-Pb age of Riphean magnesites of the Bakal ore field. *Dokl. Akad. Nauk*, **481**(5), 529-533. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S086956520002125-0>

- Ovchinnikova G.V., Kuznetsov A.B., Vasil'eva I.M., Gorokhov I.M., Krupenin M.T., Turchenko T.L. (2008) Pb-Pb age of transformation of sedimentary phosphorites in the Lower Riphean carbonate deposits, Satka Formation South Urals. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **16**(2), 35-40. (In Russ.)
- Popov V.A. (2010) Mineralogical studies of skarns and carbonatites of the Akhmatova mine. *Ural Mineralogical Collection*, (17), 109-117. (In Russ.)
- Popov V.A. (2001) Monticellite crystals from the Shishim mine in the Southern Urals. *Ural'skii Geol. Zhurnal*, (5), 140-143. (In Russ.)
- Popov V.A. (2012). To the mineralogy of the Praskovye-Evgenevskaya mine in the Southern Urals. *Ural Mineralogical School – 2012*. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 134-139. (In Russ.)
- Rumyantseva N.A., Skublov S.G., Vanshtein B.G., Li X.-H., Li Q.-L. (2022) Zircon from gabbroids of the Shaka Ridge (South Atlantic): U-Pb age, oxygen isotope ratio and trace element composition. *Zapiski Ross. Mineralog. Obshchestva*, **151**(1), 49-73. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869605522010099>
- Sal'nikova E.B., Stifeeva M.V., Nikiforov A.V., Yarmolyuk V.V., Kotov A.B., Anisimova I.V., Sugorakova A.M., Vrublevskii V.V. (2018) Garnets of the andradite-morimotoite series – potential minerals-geochronometers for U-Pb dating of ultramafic alkaline rocks. *Dokl. Akad. Nauk*, **480**(5), 583-586. (In Russ.) <https://doi.org/10.7868/S0869565218050171>
- Samal A.K., Srivastava R.K., Upadhyay D. (2021) 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. *Minerals*, **11**(7), 756. <https://doi.org/10.3390/min11070756>
- Savard J.J., Mitchell R.H. (2021) Petrology of ijolite series rocks from the Prairie Lake (Canada) and Fen (Norway) alkaline rock-carbonatite complexes. *Lithos*, **396**, 106188. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106188>
- Semikhatov M.A., Kuznetsov A.B., Maslov A.V., Gorokhov I.M., Ovchinnikova G.V. (2009) Stratotype of the Lower Riphean – Burzyanskaya Group of the Southern Urals: lithostratigraphy, paleontology, geochronology, Sr- and C-isotope characteristics of carbonate rocks. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **17**(6), 17-45. (In Russ.)
- Shilin L.L. (1951) On the garnets of the Shishim mountains. *Tr. Mineralog. Muzeya*, (3), 146-1951. (In Russ.)
- Skublov S.G., Gavril'chik A.K., Berezin A.V. (2022) Geochemistry of Beryl Species: Comparative Analysis and Visualization of Analytical Data by Principal Component Analysis (PCA) and Stochastic Neighbor Embedding with t-Distribution (t-SNE). *Zapiski Gornogo Instituta*, (255), 455-469. (In Russ.) <https://doi.org/10.31897/PMI.2022.40>
- Skublov S.G., Rumyantseva N.A., Li Q., Vanshtein B.G., Rezvukhin D.I., Li X. (2022) Zircon xenocrysts from the Shaka Ridge record ancient continental crust: New U-Pb geochronological and oxygen isotopic data. *J. Earth Sci.*, **33**(1), 5-16.
- Stativko V.S. (2022) Features of the distribution of rare and rare earth elements in garnets from silicate-carbonate rocks of the Kusinsko-Kopansky complex (southern Urals). *Metallogeny of ancient and modern oceans*, **28**, 193-197. (In Russ.)
- Stativko V.S., Stepanov S.Yu., Shagalov E.S. (2019) Chemical composition and nature of garnet mineralization in veined silicate-carbonate rocks spatially associated with the Kusinsky-Kopan gabbro intrusive, South Urals. *New in the knowledge of ore formation processes*. The Ninth Russian Youth Scientific and Practical School with International Participation, 397-401. (In Russ.)
- Stavrev M., Peytcheva I., Hikov A., Vassileva R., von Quadt A., Guillong M., Grozdev R., Plotkina Y. (2020) Late Cretaceous magmatism in part of the Western Rhodopes (Bulgaria): U-Pb dating on zircon and grossular-andradite garnets. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, **73**, 522-530. <https://doi.org/10.7546/CRABS.2020.04.11>
- Stepanov S.Yu., Puchkov V.N., Palamarchuk R.S., Popov V.A., Lepekhina E.N., Sharpenok L.N., Antonov A.V. (2020) The first evidence of Paleozoic endogenous activity on the western slope of the Southern Urals. *Dokl. Akad. Nauk*, **493**(1), 21-26. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S2686739720070208>
- Stepanov S.Yu., Sharpenok L.N., Palamarchuk R.S., Glazov A.I. (2017) Features of the distribution of microimpurities in perovskite from skarns and vein calcite formations of the Chernorechensky and Nazyamsky ridges (Southern Urals). *Mineralogiya*, **3**(1), 61-70. (In Russ.)
- Stifeeva M.V., Sal'nikova E.B., Arzamastsev A.A., Kotov A.B., Grozdev V.Yu. (2020) Calcium garnets as a source of information on the age of alkaline-ultrabasic intrusions in the Kola igneous province. *Petrologiya*, **28**(1), 72-84. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869590320010069>
- Tian Z.D., Leng C.B., Zhang X.C., Zafar T., Zhang L.J., Hong W., Lai C.K. (2019) Chemical composition, genesis and exploration implication of garnet from the Hongshan Cu-Mo skarn deposit, SW China. *Ore Geol. Rev.*, **112**, 103016. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103016>
- Yang Y.H., Wu F.Y., Yang J.H., Mitchell R.H., Zhao Z.F., Xie L.W., Huang C., Ma Q., Yang M., Zhao H. (2018) U-Pb age determination of schorlomite garnet by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Analyt. Atom. Spectrom.*, **33**(2), 231-239. <https://doi.org/10.1039/C7JA00315C>
- Zakharov Y.D., Kuznetsov A.B., Gavrilova A.A., Stativko V.S. (2022) A new $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record of Cretaceous marine invertebrates from the palaeo-Pacific and its implication for stratigraphical and palaeoenvironmental reconstructions. *Cretac. Res.*, **139**, 105298. (In Russ.) <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2022.105298>