

ISSN 1681-9004 (Print)
ISSN 2500-302X (Online)

Российская академия наук
Уральское отделение
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого

ЛИТОСФЕРА

Том 23 № 2 2023 Март–Апрель

Основан в 2001 году

Russian Academy of Sciences
Ural Branch
A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry

LITHOSPHERE (Russia)

Volume 23 No. 2 2023 March–April

Founded in 2001

Литосфера, 2023. Том 23, № 2

Научный журнал

Основан в 2001 году

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН)

Журнал имеет целью развитие научных знаний в области широкого комплекса проблем твердой Земли: строения и динамики развития литосферы в пространстве и во времени; процессов седиментации, литогенеза, магматизма, метаморфизма, минерогенеза и рудообразования; создания эффективных методов поиска и разведки полезных ископаемых; геофизических особенностей Земли; разработки современных технологий исследования и мониторинга состояния окружающей среды, прогноза и предотвращения природных и техногенных катастрофических явлений; развития геоаналитических методов

Главный редактор С.Л. Вотяков

Заместитель главного редактора В.В. Мурзин

Ответственный секретарь С.В. Берзин

ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Редакционная коллегия: А.И. Антошкина, ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия; В.Н. Анфилов, ИМин УрО РАН, г. Миасс, Россия; Т.Б. Баянова, ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; Ф. Беа, Университет г. Гранада, Испания; Н.С. Бортников, ИГЕМ, г. Москва, Россия; В.А. Верниковский, ИГГ СО РАН, г. Новосибирск, Россия; А. Вымазалова, Чешская геологическая служба, Прага, Чехия; Д. Гарути, Университет Леобена, Австрия; В. Давыдов, Пермский научно-исследовательский институт, Государственный университет Бойсе, Департамент геонаук, Айдахо, США; Д.Ю. Демежко, ИГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Р. Зельтманн, Музей естественной истории, Лондон, Великобритания; Е.С. Контарь, УГГУ, г. Екатеринбург, Россия; В. Кучеров, Королевский технологический институт, Департамент энергетических технологий, Стокгольм, Швеция; М.Г. Леонов, ГИН РАН, г. Москва; П.С. Мартышко, ИГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.В. Масленников, ИМин УрО РАН, г. Миасс, Россия; А.В. Маслов, ГИН РАН, г. Москва, Россия; Г.А. Мизенс, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Ф. Мэн, Институт геологии Китайской Академии геологических наук, Китай; В.М. Нечухин, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.Н. Пучков, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; С.Д. Соколов, ГИН РАН, г. Москва, Россия; Р.Х. Сунгатуллин, КФУ ИГиНГТ, г. Казань, Россия; В.Н. Удачин, ИМин УрО РАН, г. Миасс, Россия; Р. Херрингтон, Музей естественной истории, Лондон, Великобритания; И.И. Чайковский, ГИ УрО РАН, г. Пермь, Россия; Р. Эрнст, Департамент наук о Земле, Карleton Университет, Оттава, Канада; В.Л. Яковлев, ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Редакционный совет: А.В. Зубков, ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; К.С. Иванов, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; С.Н. Кашубин, ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург, Россия; С.В. Корнилов, ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; К.Н. Малич, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Е.В. Пушкарев, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; А.Г. Талалай, УГГУ, г. Екатеринбург, Россия; В.В. Холоднов, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.В. Черных, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Информацию о прохождении статей в редакции можно получить у зав. редакционно-издательского отдела Елены Николаевны Волчек: тел. (343) 287-90-45

Более полная информация и правила оформления статей, а также полнотекстовая версия журнала имеются на сайте <http://lithosphere.ru>

Адрес издателя и редакции: 620110, Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Россия
Тел. (343) 287-90-45, тел./факс: (343) 287-90-12
E-mail: lithosphere@igg.uran.ru

© Институт геологии и геохимии УрО РАН

© Авторы статей

Lithosphere (Russia), 2023. Volume 23, No. 2

Scientific journal

Founded in 2001

Founder: Federal State Budgetary Scientific Institution A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IGG, UB of RAS)

The journal aims to develop scientific knowledge in the field of a wide range of problems of the solid Earth: the structure and dynamics of the development of the lithosphere in space and time; processes of sedimentation, lithogenesis, magmatism, metamorphism, mineral genesis and ore formation; creation of effective methods for prospecting and exploration of minerals; geophysical features of the Earth; development of modern technologies for researching and monitoring the state of the environment, forecasting and preventing natural and technogenic catastrophic phenomena; development of geoanalytical techniques

Editor-in-chief Sergei L. Votyakov

Deputy Editor-in-chief Valerii V. Murzin

Secretary Stepan V. Berzin

IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia

Editorial board: Anna I. Antoshkina (Institute of Geology, Komi SC UB of RAS, Sykttyvkar, Russia); Vsevolod N. Anfilogov (Institute of Mineralogy, UB of RAS, Miass, Russia); Tamara B. Bayanova (Geological Institute, Kola SC RAS, Apatity, Russia); Fernando Bea (University of Granada, Spain); Nikolai S. Bortnikov (Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, Moscow, Russia); Valerii A. Vernikovskii (Institute of Oil Geology and Geophysics, SB of RAS, Novosibirsk, Russia); Anna Vymazalova (Czech Geological Survey, Prague, Czech Republic); Giorgio Garuti (University of Leoben, Austria); Vladimir Davydov (Permian Research Institute, Boise State University, Department of Geosciences, Boise, ID, USA); Dmitry Yu. Demezhko (Institute of Geophysics, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Reimar Seltmann (Natural History Museum, London, Great Britain); Efim S. Kontar' (Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia); Vladimir Kutcherov (Royal Institute of Technology, Department of Energy, Stockholm, Sweden); Mikhail G. Leonov (Geological Institute, RAS, Moscow, Russia); Petr S. Martyshko (Institute of Geophysics, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Valerii V. Maslennikov (Institute of Mineralogy, UB of RAS, Miass, Russia); Andrei V. Maslov (Geological Institute, RAS, Moscow, Russia); Gunar A. Mizens (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Fancong Meng (Institute of Geology, Chinese Academy of Geologic Sciences, China); Viktor M. Necheukhin (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Viktor N. Puchkov (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Sergei D. Sokolov (Geological Institute, RAS, Moscow, Russia); Rafael H. Sungatullin (Kazan Federal University, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan, Russia); Valerii N. Udachin (Institute of Mineralogy, UB of RAS, Miass, Russia); Richard Herrington (Natural History Museum, London, Great Britain); Il'ya I. Chaikovskii (Mining Institute, UB of RAS, Perm, Russia); Richard Ernst (Department of Earth Sciences, Carleton University, Ottawa, Canada); Viktor L. Yakovlev (Mining Institute, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia)

Editorial council: Albert V. Zubkov (Mining Institute, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Kirill S. Ivanov (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Sergei N. Kashubin (All-Russian Geological Institute, St. Petersburg, Russia); Sergei V. Kornilov (Mining Institute, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Kreshimir N. Malitch (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Evgenii V. Pushkarev (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Aleksandr G. Talalai (Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia); Vladimir V. Holodnov (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Valerii V. Chernykh (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia)

Publisher and editorial address: 15 Akad. Vonsovsky st., A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ekaterinburg 620110, Russia
Tel. (343) 287-90-45, Tel./fax (343) 287-90-12
E-mail: lithosphere@igg.uran.ru
Website: <http://lithosphere.ru>

© Institute of Geology and Geochemistry

© Authors of articles

СОДЕРЖАНИЕ

Том 23, № 2, 2023

Кедзыдшорская свита и конодонты нижнефранских отложений на р. Изъяю (юг гряды Чернышева) <i>М. А. Соболева, А. В. Журавлев</i>	151
Фаменский отрицательный экскурс изотопного состава углерода в разрезе на р. Изъяю (поднятие Чернышева, Предуральский краевой прогиб) <i>Д. А. Груздев, А. В. Журавлев, Я. А. Вевель, А. В. Ерофеевский, И. В. Смолева</i>	165
Геология, морфология и минералогия сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек на поверхности лав Тессельского палеовулкана (южный берег Крыма) <i>В. И. Лысенко, В. А. Котляров, Т. В. Михайличенко</i>	179
Типизация глинисто-кремнистых отложений березовской свиты (на примере скважин Харампурского месторождения) <i>Е. С. Климова, К. Н. Чертина, М. А. Александров, А. В. Соловьёва, Н. Н. Аржиловская</i>	197
Формы нахождения, взаимосвязь и генетическое значение примесей Al и Li в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) <i>Л. Т. Раков, В. Ю. Прокофьев, Е. А. Минервина, Л. Д. Зорина</i>	209
Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) <i>В. С. Стативко, С. Г. Скублов, В. В. Смоленский, А. Б. Кузнецов</i>	225
Ювелирный гранат альмандин месторождения Кителя (Карелия): состав и спектроскопические свойства <i>В. П. Лютоев, А. Б. Макеев, Е. Н. Терехов</i>	247
Состав и условия формирования нефрита месторождения Нырдовоменшор, Полярный Урал <i>Е. В. Кислов, М. П. Попов, Ф. М. Нурмухаметов, В. Ф. Посохов, В. В. Вантеев</i>	270
Магнитные ограничения и инверсионная восприимчивость разлома Балапур Центрального Кашмира СЗ Гималаев <i>А. М. Дар, С. К. Бухари</i>	292

Вниманию читателей

Оформить подписку журнала на 1-е полугодие 2023 года можно во всех отделениях Почты России (подписной индекс издания в Общероссийском каталоге "Почта России" – ПР857)

Contents

Volume 23, No. 2, 2023

Kedzysdshor Formation and conodonts of the Lower Frasnian on the Izyayu River (South of the Tchernyshev Uplift) <i>M. A. Soboleva, A. V. Zhuravlev</i>	151
Famennian negative carbon isotope excursion in the Izyayu River section (Tchernyshev Uplift, Cis-Uralian Foredeep) <i>D. A. Gruzdev, A. V. Zhuravlev, Ya. A. Vevel, A. V. Erofeevsky, I. V. Smoleva</i>	165
Geology, morphology and mineralogy of sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures on the surface of Tessel paleovolcano lava (south coast of Crimea) <i>V. I. Lysenko, V. A. Kotlyarov, T. V. Mihaylichenko</i>	179
Typification of clay-siliceous deposits of the Berezhovskaya formation (on the example of wells of the Kharampurskoye field) <i>E. S. Klimova, K. N. Chertina, M. A. Alexandrov, A. V. Solovieva, N. N. Arzhilovskaya</i>	197
Forms of presence, interrelation and genetic significance of Al and Li impurities in quartz of gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia) <i>L. T. Rakov, V. Yu. Prokofiev, E. A. Minervina, L. D. Zorina</i>	209
Trace and rare-earth elements in garnets from silicate-carbonate formations of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals) <i>V. S. Stativko, S. G. Skublov, V. V. Smolenskiy, A. B. Kuznetsov</i>	225
Almandine jewelry garnet from the Kitelya deposit (Karelia): composition and spectroscopic properties <i>V. P. Lyutov, A. B. Makeyev, E. N. Terekhov</i>	247
Composition and formation conditions of nephrite, Nyrdvomenshor deposit, Polar Urals <i>E. V. Kislov, M. P. Popov, F. M. Nurmukhametov, V. F. Posokhov, V. V. Vanteev</i>	270
Magnetic constraints and susceptible inversions of Balapur Fault at central Kashmir Basin, NW Himalaya <i>A. M. Dar, S. K. Bukhari</i>	292

Subscription

The current and preceding issues of the Journal can be ordered at
15 Akad. Vonsovsky st., A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ekaterinburg 620110, Russia.
Tel.: (343) 287-90-45, Tel./fax: (343) 287-90-12. E-mail: lithosphere@igg.uran.ru

УДК 551.35.06:551.734.5(234.851)

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-151-164

Кедзыдшорская свита и конодонты нижнефранских отложений на р. Изьяю (юг гряды Чернышева)

М. А. Соболева, А. В. Журавлев

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54,
e-mails: matusha.888@mail.ru; micropalaeontology@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2022 г., принята к печати 03.02.2023 г.

Объект исследования. Конодонты и отложения раннефранского возраста южной части гряды Чернышева, отвечающие кедзыдшорской свите. **Материал и методы.** В основе работы лежат материалы изучения разреза кедзыдшорской свиты на р. Изьяю. Биостратиграфическое расчленение разреза построено на таксономических определениях конодонтов и корреляции со стандартными и “франскими” конодонтовыми зонами (Frasnian Zone). **Результаты.** В сравнении со стратотипом кедзыдшорской свиты карбонатно-глинистые отложения на р. Изьяю представлены фрагментами средней и верхней частей свиты в стратиграфическом объеме зоны Lower falsiovalis стандартной конодонтовой шкалы нижнего франа. Преимущественно карбонатный интервал разреза условно сопоставлен с конодонтовой зоной FZ1, а вышележащий глинистый – с FZ2. Доминирующими конодонтовыми биофациями являются полигнатидная и полигнатидно-анцироделловая. **Выводы.** Получены новые данные по распространению конодонтов в разрезе кедзыдшорской свиты на р. Изьяю. Проведено сопоставление с местными стратиграфическими подразделениями Тимано-Североуральского региона. Сделан вывод о том, что кедзыдшорская свита является одной из наиболее полных последовательностей среднепозднедевонского осадконакопления и потенциально перспективна для поиска и обоснования дискуссионного положения нижней границы франского яруса верхнего девона.

Ключевые слова: юг гряды Чернышева, кедзыдшорская свита, разрез на р. Изьяю, нижний фран, биостратиграфия, конодонты

Источник финансирования

Исследования проводились в рамках государственного задания по теме № 122040600008-5

Kedzydshor Formation and conodonts of the Lower Frasnian on the Izyayu River (South of the Tchernyshev Uplift)

Marina A. Soboleva, Andrey V. Zhuravlev

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167000, Russia,
e-mails: matusha.888@mail.ru; micropalaeontology@gmail.com

Received 23.11.2022, accepted 03.02.2023

Research subject. Conodonts of the Lower Frasnian Kedzydshor Formation of the southern part of the Tchernyshev Uplift. **Materials and methods.** Materials obtained during a study of the section of the Kedzydshor Formation located on the Izyayu River were used. The biostratigraphic subdivision of the section was based on taxonomic definitions of conodonts and correlations with the Standard and Frasnian conodont zones. **Results.** In comparison with the stratotype of the Kedzydshor Formation, carbonate-argillaceous deposits cropping out on the Izyayu River are represented by fragments of the middle and upper parts of the Kedzydshor Formation in the stratigraphic range of the Lower falsiovalis Zone of the standard conodont zonation of the Lower Frasnian. The predominantly carbonate interval of the section is conventionally correlated with the FZ1 conodont zone, while the overlying terrigenous interval – with FZ2. The polygnatid and polygnatid-ancyrodellid conodont biofacies dominate in the section under study. **Conclusions.** New data on the distribution of conodonts across the Kedzydshor Formation in the Izyayu River section were obtained. The obtained data were compared with the local stratigraphic units of the Timan-North Urals Region. The Kedzydshor Formation is one of the most complete sequences of the Middle-Upper Devonian transition, thus representing the basis for searching and substantiating the position of the debatable lower boundary of the Frasnian Stage of the Upper Devonian.

Для цитирования: Соболева М.А., Журавлев А.В. (2023) Кедзыдшорская свита и конодонты нижнефранских отложений на р. Изьяю (юг гряды Чернышева). *Литосфера*, 23(2), 151-164. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-151-164>

For citation: Soboleva M.A., Zhuravlev A.V. (2023) Kedzydshor Formation and conodonts of the Lower Frasnian on the Izyayu River (South of the Tchernyshev Uplift). *Lithosphere (Russia)*, 23(2), 151-164. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-151-164>

Keywords: south of Tchernyshev Uplift, Kedzydshor Formation, Izyayu River section, Lower Frasnian, biostratigraphy, conodonts

Funding information

The research was conducted within framework of State Assignment No. 122040600008-5

Acknowledgements

The authors express their gratitude to I.S. Kotik for her help in conducting the field research and to E.V. Sokiran for conducting the brachiopod study.

ВВЕДЕНИЕ

Кедзыдшорская свита среднего-верхнего девона установлена В.С. Цыганко, А.И. Першиной и А.Б. Юдиной в 1985 г. со стратотипом на гряде Чернышева (Цыганко и др., 1985). Название дано по левому притоку р. Шарью – руч. Кедзыдшор.

Гряда Чернышева представляет собой линейную сложнопостроенную чешуйчато-надвиговую структуру, которая протягивается вдоль западной границы Косью-Роговской впадины. Ее протяженность составляет более 400 км, а максимальная ширина доходит до 40 км. Южная часть гряды Чернышева имеет субмеридиональное простирание и расположена на непосредственном продолжении структур западного склона Уральской складчатой области (Тимонин, 1998). В этом районе кедзыдшорская свита представлена карбонатно-глинистыми фациями и содержит наиболее полную стратиграфическую последовательность живецко-франских отложений. В настоящее время нижняя граница франского яруса представляет собой наиболее спорный рубеж в девонской системе, требующий комплексного палеонтологического обоснования с привлечением литологических и геохимических методов.

Положение границы живецкого и франского ярусов и, соответственно, среднего и верхнего девона было предметом многочисленных дискуссий и разногласий. Обзор нынешней ситуации по международной границе представлен в работе Г. Клаппера (Klapper, 2021). По мнению автора, необходимо пересмотреть положение нижней границы франского яруса, чтобы оно совпадало с самым первым появлением *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant) s.s. (= поздняя форма *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant) в более ранней терминологии) (Klapper, 2000, 2021). В современной конодонтовой шкале *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant) s.s. – вид-индекс “франской” зоны FZ2 (Klapper, Kirchgasser, 2016). Возможности такого изменения в пользу *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant) s.s., отражающего филетическое событие с Y-разветвленным характером видообразования, оценили еще в 1987 г. Г. Ракки и Т. Вржолек (Racki, Wrzolek, 1987). В отношении уточнения или изменения положения нижней границы франского яру-

са высказывались также Ж.-К. Лиао с соавторами (Liao et al., 2019).

В настоящей работе стратиграфический объем живецкого и франского ярусов принимается в соответствии с решениями Международной стратиграфической подкомиссии по девонской системе. В конодонтовой зональной последовательности нижняя граница франского яруса проходит внутри зоны Lower falsiovalis (= FZ1) и совпадает с первым появлением *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva (= ранняя форма *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant) в современной терминологии). Находки этой ранней формы в Тимано-Североуральском регионе либо отсутствуют, либо единичны на уровне с более развитыми конодонтами рода *Ancyrodella* Ulrich et Bassler.

Целью данной статьи не является обсуждение существующей конодонтовой зональной последовательности, основанной на внутривидовой изменчивости *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant). Однако предложенный Г. Клаппером (Klapper, 2000, 2021) вариант изменения положения границы живецкого и франского ярусов по появлению поздней формы *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant), с нашей точки зрения, вполне обоснован вследствие отсутствия конодонтов *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva и других палеонтологических доказательств в различных регионах мира. Уровень появления *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant) хорошо прослеживается в кедзыдшорской свите, фациально выдержанной на территории гряды Чернышева и западного склона Приполярного Урала. Ее отложения известны в бассейнах рр. Шарью, Бол. Адак, Бол. Сарьюга, Изьяель, Изьяю (юг гряды Чернышева), Дэршор, Пымвашор (север гряды Чернышева), Кожым, Косью, Сывью (западный склон Приполярного Урала). В настоящей работе приведены новые данные по распространению конодонтов в разрезе кедзыдшорской свиты на р. Изьяю (юг гряды Чернышева).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Разрез кедзыдшорской свиты расположен на правом берегу р. Изьяю (обн. Iz482), в 1 км южнее железнодорожной станции Джинтуй, в преде-

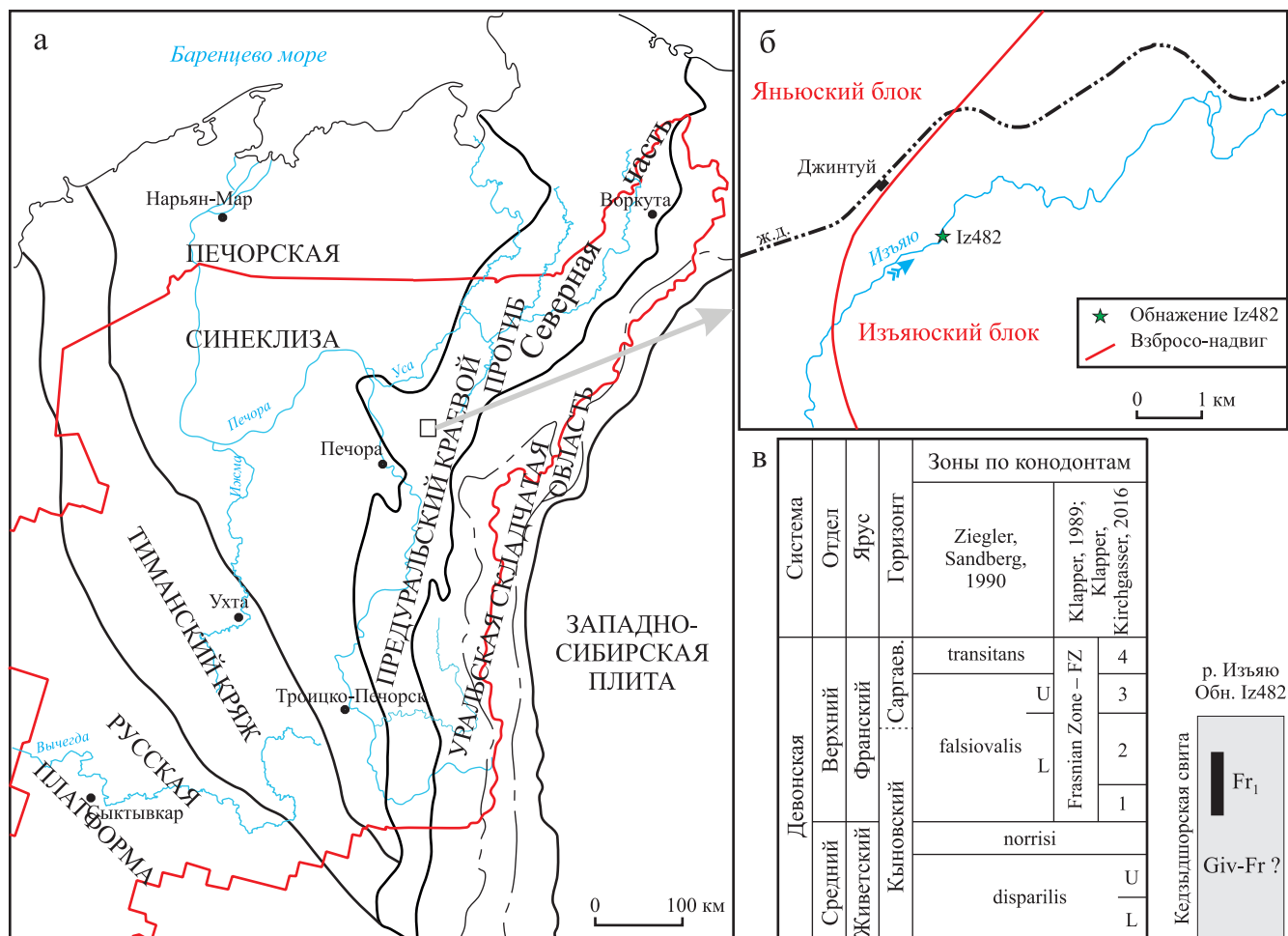


Рис. 1. Расположение района исследований на тектонической схеме Тимано-Печорской провинции (а; по (Дедеев и др., 1989) с упрощениями), разреза кедзыдшорской свиты на р. Изьяю (б) и схема сопоставления стандартных конодонтовых (Ziegler, Sandberg, 1990) и “франских” зон (Klapper, 1989; Klapper, Kirchgasser, 2016) в пограничном живетско-франском интервале (в).

Giv – Givetian, Fr₁ – Lower Frasnian, L – Lower, U – Upper.

Fig. 1. Location of the study area on the tectonic scheme of the Timan-Pechora Province (a; after (Dedelev et al., 1989) with simplifications), location of the section of the Kedzydshor Formation on the Izyayu River (b) and correlation of the standard conodont zones (Ziegler, Sandberg, 1990) and the “Frasnian” zones (Klapper, 1989; Klapper, Kirchgasser, 2016) in the Givetian-Frasnian boundary interval.

Giv – Givetian, Fr₁ – Lower Frasnian, L – Lower, U – Upper.

лах Изьяюского блока (рис. 1). Фрагментарные коренные выходы, местами задернованные, образуют разрез мощностью 17.5 м. Нижняя часть разреза представлена глинистыми известняками, а верхняя, после 13-метрового задернованного интервала, – глинами и аргиллитами с прослоями известняков. По данным В.С. Цыганко (2011), кедзыдшорская свита в разрезе на р. Изьяю с размывом залегает на песчаниках, алевролитах и доломитах рыбацкой свиты (пражский ярус, нижний девон).

Данная работа основана на полевых наблюдениях, изучении петрографических шлифов и коно-

донтов. Конодонтовые элементы получены из шести образцов путем растворения карбонатных пород в 10%-й уксусной кислоте с добавлением буферного раствора ацетата кальция. Изображения конодонтов сделаны на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 LMN (ЦКП “Гео-наука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, оператор В.А. Радаев). Коллекция хранится в Геологическом музее им. А.А. Чернова в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар) под № 492/21.

Кедзыдшорская свита в стратотипе

Стратотипом кедзыдшорской свиты является разрез на р. Шарью, в 6 км выше устья р. Дурная, между скалами Нижние и Средние Ворота (обн. 64 по (Цыганко и др., 1985)). Первые геологические исследования девонских отложений на р. Шарью проведены Г.А. Черновым (Першина, 1962). Позднее разрез детально изучался А.И. Першиной, В.С. Цыганко и А.Б. Юдиной (Цыганко и др., 1985). На основании литологического состава пограничные средневерхнедевонские отложения на р. Шарью расчленены на кедзыдшорскую (карбонатно-глинистую) и воротскую (глинисто-кремнисто-карбонатную) свиты. Нижняя часть кедзыдшорской свиты представлена глинами и аргиллитами с линзовидными прослоями и линзами известняков, которые с разрывом залегают на доломитах лохковского яруса нижнего девона. Авторы отмечают здесь отсутствие нормально-морской фауны, предполагая опресненность палеобассейна (Цыганко и др., 1985). Выше с постепенным переходом залегают темно-серые детритовые известняки с прослоями аргиллитов. В верхней части разреза свита сложена преимущественно аргиллитами с линзами известняков. Из органических остатков в кедзыдшорской свите отмечается большое скопление харовых водорослей, а также брахиопод, двусторок и остракод. Контакт с вышележащей воротской свитой фиксируется резким переходом к пачке известняков с многочисленными гониатитами, стилиолинами, тентакулитами, брахиоподами, гастроподами, конодонтами и др. Мощность кедзыдшорской свиты в стратотипе около 23 м.

Для расчленения девонских отложений северо-востока европейской части России используется Унифицированная стратиграфическая схема западного склона Урала (Стратиграфические схемы..., 1993), в основе которой лежит аммонитовая и конодонтовая зональности Международной стратиграфической шкалы. Согласно схеме, возраст кедзыдшорской свиты определяется как кыновско-раннесаргаевский на основании изучения прежде всего конодонт, остракод, брахиопод и растительных микрофоссилий (Першина, 1962; Цыганко и др., 1985; Юдина, 1988, 1999; Орлов, Фокин, 1991; Орлов, 1993, 1996; Цыганко, 2005, 2011). Результаты изучения конодонт неоднократно опубликованы А.Б. Юдиной, а также представлены в ее кандидатской диссертации (Юдина, 1999). Исходя из конодонтовой последовательности в кедзыдшорской свите, она выделила интервал неясной зональной принадлежности (возможно, интервал зон *disparilis*–*Lower falsiovalis*), слои с *Polygnathus dubius* и слои с *Ancyrodella soluta* (внутри зоны *Lower falsiovalis*). На основании споро-пыльцевых комплексов нижняя часть свиты отнесена к нижнекыновскому подгоризонту, верхняя – к верхнекынов-

скому (Цыганко и др., 1985). А.Н. Орловым (1993) определены остракоды подзон *Cavellina devoniana* и *Cavellina chvorostanensis*, подтверждающие кыновско-саргаевский возраст средней-верхней части кедзыдшорской свиты.

В работах А.Б. Юдиной (1999) и В.С. Цыганко (2011) в разрезе на р. Шарью основание воротской свиты, залегающей с разрывом на кедзыдшорской, охарактеризовано конодонтовой зоной *transitans* (= FZ4), которое сопоставляется с саргаевским горизонтом. В кровле кедзыдшорской свиты А.Б. Юдиной (1999) установлены слои с *Ancyrodella soluta*, предполагающие присутствие зоны FZ2. В этом случае стратиграфический перерыв в разрезе, по нашему мнению, соответствует как минимум одной конодонтовой зоне – FZ3. В работе Н.С. Овнатановой с соавторами (Ovnatanova et al., 2017) в разрезе кедзыдшорской свиты на р. Шарью отмечается перерыв в объеме конодонтовой зоны FZ2.

Согласно решениям Международной подкомиссии по девонской системе, уровень конодонтовой зоны *disparilis*, с которой в Унифицированной стратиграфической схеме западного склона Урала сопоставляется кыновский горизонт (Стратиграфические схемы..., 1993), отвечает верхнему живету среднего девона. Подошва саргаевского горизонта совмещена с нижней границей франского яруса верхнего девона (конодонтовая зона *Lower falsiovalis*). Таким образом, кедзыдшорская свита является одной из наиболее полных последовательностей среднепозднедевонского осадконакопления. Широкое распространение свиты в разрезах южной части гряды Чернышева и западного склона Приполярного Урала отражает ее потенциальную перспективность для поиска и обоснования дискуссионного положения нижней границы франского яруса верхнего девона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Описание разреза

Разрез кедзыдшорской свиты на р. Изьяю (обн. Iz482) вскрывает карбонатно-глинистую последовательность отложений. Снизу вверх по разрезу выделяются следующие пачки пород (рис. 2).

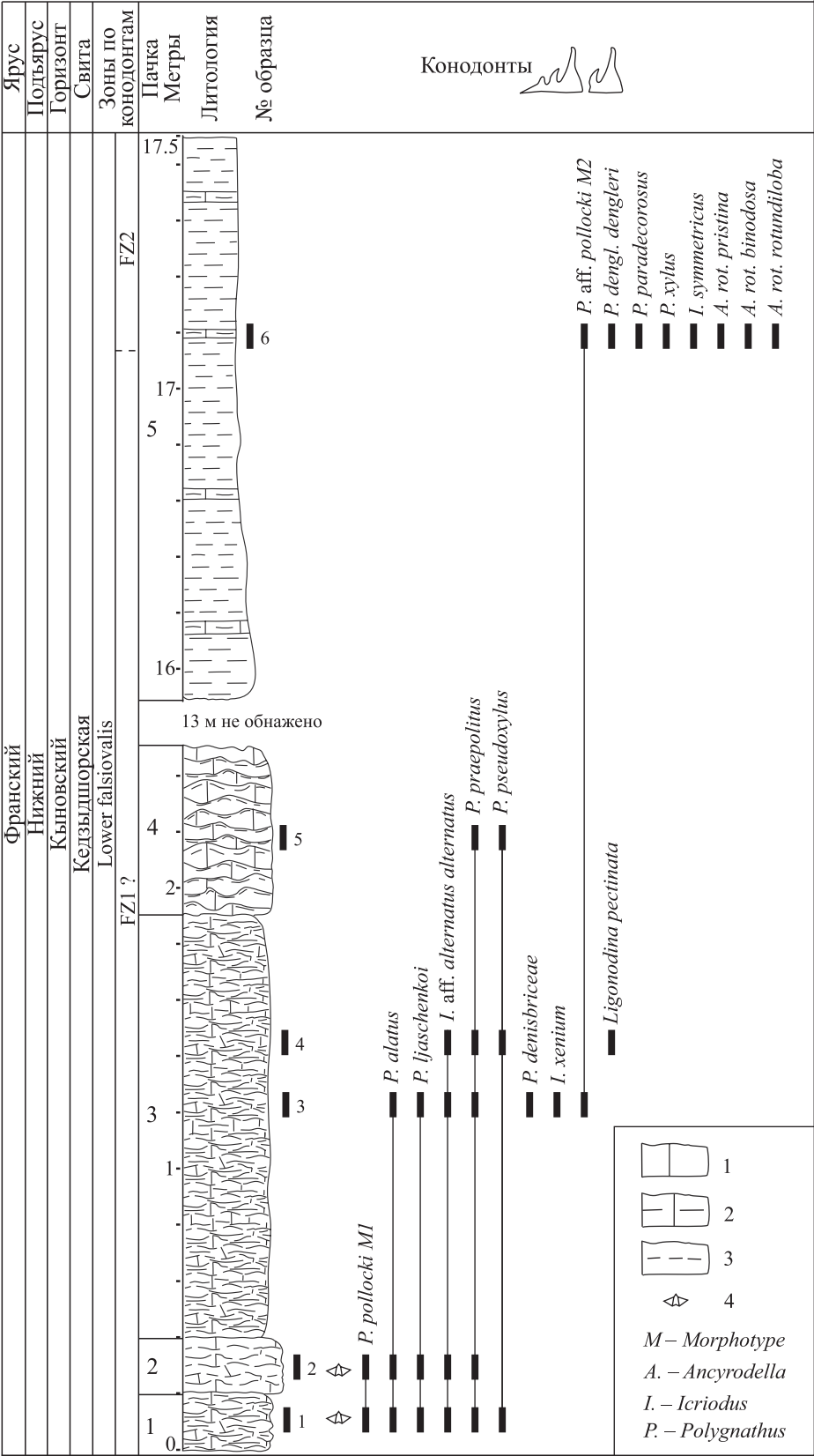
1. Пачка серых, комковатых, до волнисто-слоистых, глинистых известняков (обр. 1). Известняки тонкодетритово-пелитоморфные с рассеянным тонким и мелким детритом, ветвистыми колониями ругоз. Текстура подчеркивается маломощными глинистыми прослоями. Конодонты представлены *Polygnathus pollocki* Morphotype 1 Druce, *Polygnathus alatus* Hiddle, *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers и *Icriodus* aff. *alternatus alternatus* Branson et Mehl.

Рис. 2. Распространение нижнефранских конодонтов в кедзыдшорской свите.

1 – известняки, 2 – глинистые известняки, 3 – аргиллиты, 4 – брахиоподы.

Fig. 2. Distribution of Lower Frasnian conodonts in the Kedzydshor Formation.

1 – limestones, 2 – argillaceous limestones, 3 – argillites, 4 – brachiopods.



Неполная мощность 0.2 м. Контакт с вышележащей пачкой волнисто-бугристый.

2. Пачка серых комковатых глинистых известняков (обр. 2). Известняки тонкодетритово-пелитоморфные с ветвистыми колониями ругоз, раковинами брахиопод в близком к прижизненному положению, створками брахиопод и конодонтами *Polygnathus pollocki* Morphotype 1 Druce, *Polygnathus alatus* Hiddle, *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers и *Icriodus* aff. *alternatus alternatus* Branson et Mehl. Мощность пачки 0.2 м. Постепенный переход к следующей пачке.

В двух нижних пачках определены кыновские брахиоподы *Schizophoria ivanovi* Tschern., *Pseudotrypa grossheimi* (Ljasch.), *Desquamatia* sp., *Spinatrypa* sp., *Uchtospirifer* sp. (определения Е.В. Сокиран, ВНИГНИ).

3. Пачка серых пологоволнисто-слоистых глинистых известняков (обр. 3 и 4). Известняки тонкодетритово-пелитоморфные с рассеянным мелким детритом, раковинами и створками брахиопод, упорядоченных по напластованию, конодонтами *Polygnathus alatus* Hiddle, *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, *Polygnathus* aff. *pollocki* Druce Morphotype 2, *Polygnathus denisbriceae* Bultynck, *Icriodus* aff. *alternatus alternatus* Branson et Mehl, *Icriodus xenium* Nazarova. Текстура подчеркивается маломощными глинистыми прослоями и распределением мелкого и тонкого детрита. Мощность пачки 1.5 м. Бугристый контакт с вышележащей пачкой.

4. Пачка серых комковатых, до линзовидно-слоистых, глинистых известняков (обр. 5). Известняки тонкодетритово-пелитоморфные с рассеянным тонким и мелким детритом, неориентированными раковинами и створками брахиопод, единичными конодонтами *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers и *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers. Раковины и створки брахиопод образуют гнездовидно-линзовидные скопления. Текстура подчеркивается маломощными глинистыми прослоями. Неполная мощность пачки 0.6 м.

Далее следует закрытый интервал мощностью около 13 м с фрагментарными выходами серых аргиллитов.

5. Пачка голубовато-серых аргиллитов с прослоями известняков мощностью 5–10 см через каждые 30–40 см (обр. 6). Известняки глинистые, тонкодетритово-пелитоморфные, с рассеянным тонким детритом и многочисленными конодонтами *Polygnathus* aff. *pollocki* Druce Morphotype 2, *Polygnathus dengleri dengleri* Bischoff et Ziegler, *Polygnathus paradecorosus* Ji et Ziegler, *Polygnathus xylus* Stauffer, *Icriodus symmetricus* Branson et Mehl, *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbad-

zha et Tchernysheva, *Ancyrodella rotundiloba rotundiloba* (Bryant), *Ancyrodella rotundiloba binodosa* Uyeno. Неполная мощность пачки 2 м.

По литологическим признакам кедзыдшорская свита отличается от вышележащей воротской свиты, представленной преимущественно карбонатно-кремнистыми породами. Наблюдаемый в изученном разрезе переход от волнисто-слоистых биокластовых известняков к аргиллитам может интерпретироваться как следствие снижения динамики придонных вод и продукции карбоната. Такое изменение условий наиболее вероятно при увеличении глубины бассейна. Изученная нами часть разреза кедзыдшорской свиты, вероятно, соответствует раннефранской трансгрессии, маркирующей начало заложения внутришельфовой впадины (Груздев, 2021).

Биостратиграфия разреза

Кедзыдшорская свита выделена в объеме кыновского и нижней части саргаевского горизонтов. Фрагментарные выходы свиты на р. Изъяю представлены только кыновским горизонтом, о чем свидетельствуют находки коноднтов и брахиопод *Schizophoria ivanovi* Tschern. и *Pseudotrypa grossheimi* (Ljasch.). Расчленение изученного разреза выполнено на основе стандартной конодонтовой шкалы (Ziegler, Sandberg, 1990) и конодонтовой зональности Монтань Нуар Франции (Klapper, 1989). Для зон Монтань Нуар (Montagne Noire – MN) в настоящее время предложено название “франские зоны” (Frasnian Zone – FZ) (Klapper, Kirchgasser, 2016). Эти зоны использованы в настоящей работе.

Разрез карбонатно-глинистых отложений на р. Изъяю представлен фрагментами средней и верхней частей кедзыдшорской свиты в стратиграфическом объеме зоны Lower falsiovalis стандартной конодонтовой шкалы или зон FZ1–FZ2. Доминирующими конодонтовыми биофациями здесь являются полигнатидная и полигнатидно-анцироделловая. Распространение зональных и характерных коноднтов и их изображения показаны на рис. 2–4.

В нижней части разреза (обр. 1–5) преобладают конодонты мелководной полигнатидной биофации. Интервал разреза с обр. 1–2 охарактеризован комплексом коноднтов *Polygnathus pollocki* Druce Morphotype 1, *Polygnathus alatus* Hiddle, *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers и *Icriodus* aff. *alternatus alternatus* Branson et Mehl. Виды *Polygnathus pollocki* Druce Morphotype 1, *Polygnathus alatus* Hiddle и *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, имеющих широкое стратиграфическое распространение от верхнего живета до нижнего франа. Виды *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers и *Polygnathus pseudoxylus* Kononova,

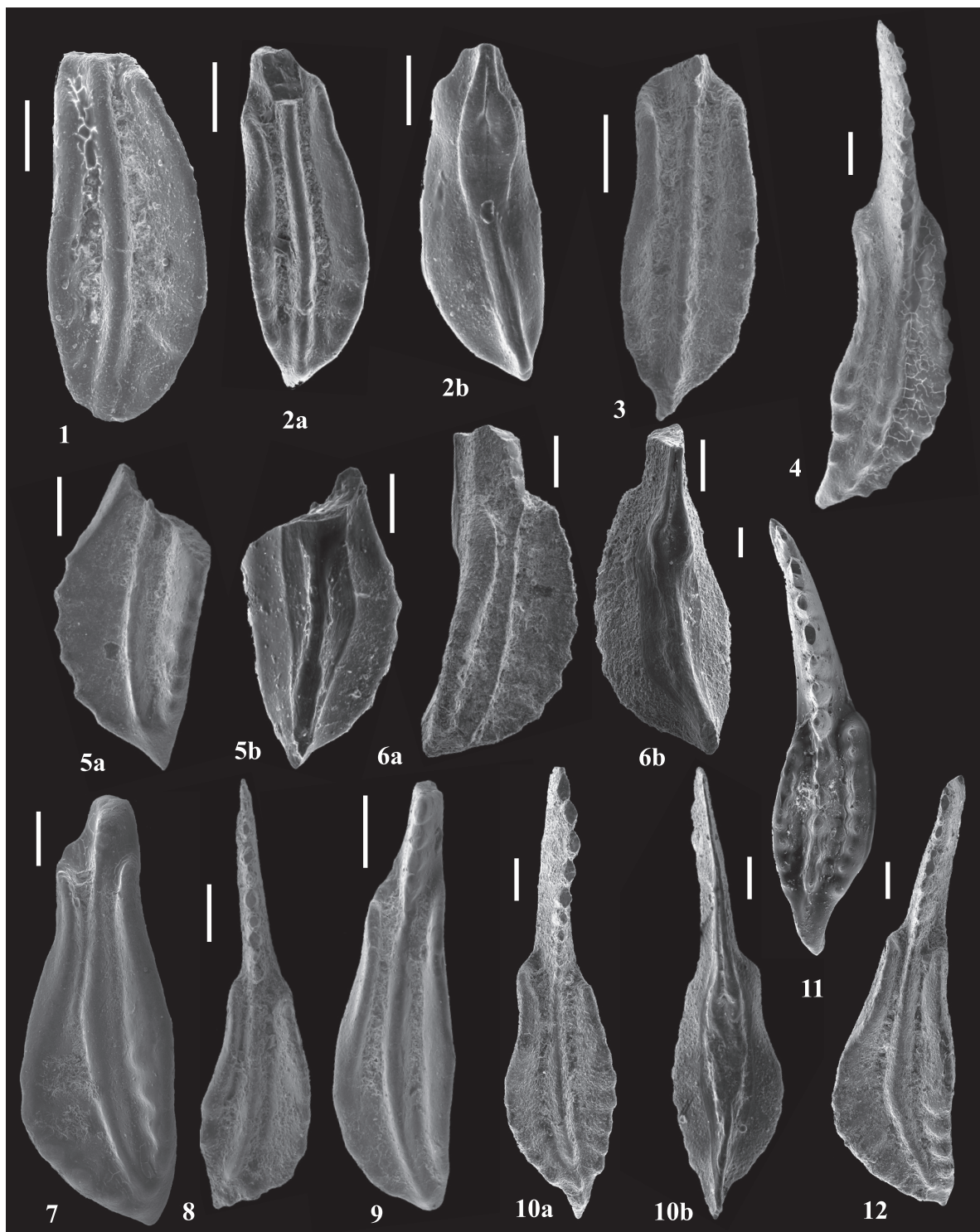


Рис. 3. Конодонты кедзыдшорской свиты.

1 – *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, вид сверху, экз. 492/21-1, обр. Iz482-1; 2a, 2b – *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, вид сверху и снизу, экз. 492/21-5, обр. Iz482-2; 3 – *Polygnathus* aff. *praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, вид сверху, экз. 492/21-12, обр. Iz482-3; 4 – *Polygnathus denisbriceae* Bul-tynck, вид сверху, экз. 492/21-10, обр. Iz482-3; 5a, 5b – *Polygnathus* cf. *ljaschenkoi* Kuzmin, вид сверху и снизу, экз. 492/21-7, обр. Iz482-2; 6a, 6b – *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, вид сбоку и снизу, экз. 492/21-4, обр. Iz482-2; 7 – *Polygnathus alatus* Hiddle, вид сверху, экз. 492/21-3, обр. Iz482-2; 8 – *Polygnathus alatus* Hiddle, вид сверху, экз. 492/21-13, обр. Iz482-3; 9 – *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, вид сверху, экз. 492/21-22, обр. Iz482-4; 10a, 10b – *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, вид сверху и снизу, экз. 492/21-14, обр. Iz482-3; 11 – *Polygnathus* sp., вид сверху, экз. 492/21-32, обр. Iz482-2; 12 – *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, вид сверху, экз. 492/21-17, обр. Iz482-3. Масштабная линейка 0.1 мм.

Fig. 3. Conodonts of the Kedzydshor Formation.

1 – *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, upper view of 492/21-1, sample Iz482-1; 2a, 2b – *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, upper and lower views of 492/21-5, sample Iz482-2; 3 – *Polygnathus* aff. *praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, upper view of 492/21-12, sample Iz482-3; 4 – *Polygnathus denisbriceae* Bultynck, upper view of 492/21-10, sample Iz482-3; 5a, 5b – *Polygnathus* cf. *ljaschenkoi* Kuzmin, upper and lower views of 492/21-7, sample Iz482-2; 6a, 6b – *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, lateral and lower views of 492/21-4, sample Iz482-2; 7 – *Polygnathus alatus* Hiddle, upper view of 492/21-3, sample Iz482-2; 8 – *Polygnathus alatus* Hiddle, upper view of 492/21-13, sample Iz482-3; 9 – *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, upper view of 492/21-22, sample Iz482-4; 10a, 10b – *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, upper and lower views of 492/21-14, sample Iz482-3; 11 – *Polygnathus* sp., upper view of 492/21-32, sample Iz482-2; 12 – *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin, upper view of 492/21-17, sample Iz482-3. Scale ruler 0.1 mm.

Alekseev, Barskov, Reimers характерны для отложений франского яруса (Zhuravlev et al., 1997; Ovnatanova, Kononova, 2008; Narkiewicz, Bultynck, 2011; Груздев и др., 2016; Zamani et al., 2021). Учитывая эти данные, мы предполагаем франский возраст отложений нижней части разреза.

В вышележащем интервале разреза (обр. 3–4) отмечается появление *Polygnathus denisbriceae* Bultynck, *Polygnathus* aff. *pollocki* Druce Morphotype 2, *Icriodus xenium* Nazarova, имеющих широкое стратиграфическое распространение от верхнего живета до франа. В обр. 5 установлены виды *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers и *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers.

В верхней части разреза (пачка 5, обр. 6), после 13-метрового задернованного интервала, преобладают конодонты смешанной полигнатидно-анцироделловой биофаии. Появляются типично франские таксоны *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva и *Ancyrodella rotundiloba rotundiloba* (Bryant). Ранние формы *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva, по появлению которых в настоящее время проводится граница между живетским и франским ярусами, установлены на уровне с более развитыми видами *Ancyrodella rotundiloba rotundiloba* (Bryant), характеризующими “франскую” зону FZ2. Именно на этом рубеже произошли наиболее значимые изменения в Y-разветвлении вида *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant). Как отмечает Г. Клаппер (Klapper, 2000, 2021), это наиболее предпочтительный вариант для определения нижней границы франского яруса верхнего девона.

В комплексе также установлены виды *Ancyrodella rotundiloba binodosa* Uyeno, *Polygnathus* aff. *pollocki* Druce Morphotype 2, *Polygnathus dengleri* Bischoff et Ziegler, *Polygnathus paradercorus* Ji et Ziegler, *Polygnathus xylus* Stauffer, *Icriodus symmetricus* Branson et Mehl, имеющие широкое стратиграфическое распространение от верхнего живета до нижнего франа. Вид *Ancyrodella rotundiloba binodosa* Uyeno, на наш взгляд, является предковой формой *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva, что свидетельствует о его первом появлении в позднеживетское время.

Распространение конодонтов *Ancyrodella binodosa* Uyeno и/или ранних форм *Ancyrodella rotundiloba* (Bryant) в верхнеживетском подъярусе среднего девона отмечено в работах (Bultynck, 1983; Racki, 1985; Bultynck et al., 1987; Racki, Wrzolek, 1989; Miller, 2007). По данным (Bultynck, 1983), их предком является род *Ozarkodina* Branson et Mehl, от которого они ответвились в позднеживетское время на уровне конодонтовой зоны Upper dengleri (= Upper disparilis, по (Ziegler, Sandberg, 1990)). Это мнение поддерживается и в нашей работе.

Существуют и другие точки зрения относительно первого появления ранних форм *Ancyrodella rotundiloba binodosa* Uyeno и *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva. По мнению Н.С. Овнатановой с соавторами (Ovnatanova et al., 2017, Fig. 25), вид *Ancyrodella binodosa* Uyeno характеризует “франскую” зону FZ1, а *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva появился в пределах этой зоны. По мнению С. Абуссалам и Т. Беккера (Aboussalam, Becker, 2007), виды *Ancyrodella binodosa* Uyeno и *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadzha et Tchernysheva раннефранские и одновременно произошли от *Ozarkodina sannemannii* Bischoff et Ziegler, широко распространенного в верхнем живете.

В разрезе кедзыдшорской свиты на р. Изъю можно выделить два интервала зон. По присутствию *Ancyrodella rotundiloba rotundiloba* (Bryant) терригенный интервал разреза (обр. 6) сопоставлен с “франской” конодонтовой зоной FZ2, а нижележащий карбонатный (обр. 1–5) – с зоной FZ1. Учитывая небольшое количество образцов и наличие необнаженного интервала, следует отметить некоторую условность этого зонального расчленения.

Корреляция с местными стратиграфическими подразделениями Тимано-Североуральского региона

В стратотипе кедзыдшорская свита имеет литологически отчетливо выраженные подошву и кровлю. В ее основании залегает пестроцветная глинистая пачка нижнекыновского подгоризонта верхнего живета (конодонтовая зона *disparilis*), а в кровле – аргиллиты с линзами известняков саргаевского горизонта нижнего франа (конодонтовая зона Lower

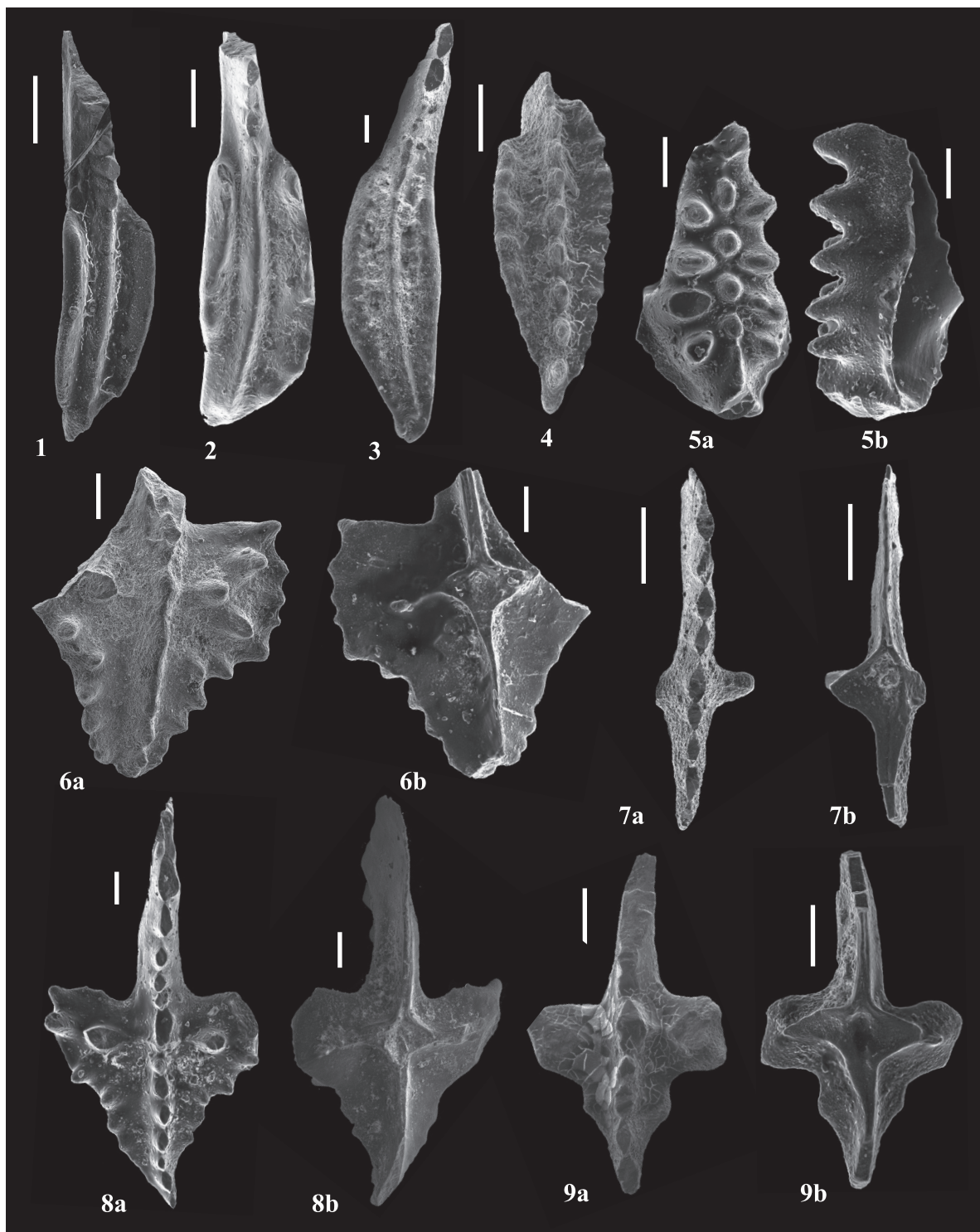


Рис. 4. Конодонты кедзыдшорской свиты.

1 – *Polygnathus* aff. *pollocki* M2 Druce, вид сбоку, экз. 492/21-18, обр. Iz482-3; 2 – *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, вид сверху, экз. 492/21-23, обр. Iz482-4; 3 – *Polygnathus paradecorus* Ji et Ziegler, вид сверху, экз. 492/21-38, обр. Iz482-6; 4 – *Polygnathus dengleri dengleri* Bischoff et Ziegler, вид сбоку, экз. 492/21-30, обр. Iz482-6; 5a, 5b – *Icriodus xenium* Nazarova, вид сверху и сбоку, экз. 492/21-19, обр. Iz482-3; 6a, 6b – *Ancyrodella* cf. *rotundiloba rotundiloba* (Bryant), вид сверху и снизу, экз. 492/21-24, обр. Iz482-6; 7a, 7b – *Ancyrodella rotundiloba binodosa* Uyeno, вид сверху и снизу, экз. 492/21-27, обр. Iz482-6; 8a, 8b – *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadza et Tchernysheva, вид сверху и снизу, экз. 492/21-41, обр. Iz482-6; 9a, 9b – *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadza et Tchernysheva, вид сверху и снизу, экз. 492/21-28, обр. Iz482-6. Масштабная линейка 0.1 мм.

Fig. 4. Conodonts of the Kedzydshor Formation.

1 – *Polygnathus pollocki* M2 Druce, lateral view of 492/21-18, sample Iz482-3; 2 – *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, upper view of 492/21-23, sample Iz482-4; 3 – *Polygnathus paradercorosus* Ji et Ziegler, upper view of 492/21-38, sample Iz482-6; 4 – *Polygnathus dengleri dengleri* Bischoff et Ziegler, lateral view of 492/21-30, sample Iz482-6; 5a, 5b – *Icriodus xenium* Nazarova, upper and lateral views of 492/21-19, sample Iz482-3; 6a, 6b – *Ancyrodella* cf. *rotundiloba rotundiloba* (Bryant), upper and lower views of 492/21-24, sample Iz482-6; 7a, 7b – *Ancyrodella rotundiloba binodosa* Uyeno, upper and lower views of 492/21-27, sample Iz482-6; 8a, 8b – *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadza et Tchernysheva, upper and lower views of 492/21-41, sample Iz482-6; 9a, 9b – *Ancyrodella rotundiloba pristina* Khalymbadza et Tchernysheva, upper and lower views of 492/21-28, sample Iz482-6. Scale ruler 0.1 mm.

falsiovalis) (Цыганко и др., 1985; Цыганко, 2011). Интервал, включающий в себя конодонтовые зоны *disparilis* – *Lower falsiovalis*, характеризует стратиграфическую последовательность живетско-франского осадконакопления (Ziegler, Sandberg, 1990). На рис. 5 показана местная стратиграфическая схема живетско-франских отложений Тимано-Северорусского региона.

Ранее нами были изучены конодонты кедзыдшорской свиты западного склона Приполярного

Урала в разрезах на рр. Кожым и Косью (Соболева, 2017; Соболева и др., 2018а, б). В разрезе на р. Косью вскрыт наиболее полный разрез свиты (Соболева и др., 2018б). По многочисленным находкам *Polygnathus pollocki* Druce и *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin в нижней части разреза выделены слои с *Polygnathus pollocki* – *Polygnathus ljaschenkoi*, характеризующие пограничные отложения живетского и франского ярусов. Этот же интервал разреза выявлен в кедзыдшорской свите на р. Изъяю. Одна-

Ярус	Горизонт	Зоны по конодонтам		Тимано-Печорская СФЗ		Бельско-Елецкая СФЗ				
		(Ziegler, Sandberg, 1990)	(Klapper, 1989; Klapper, Kirchgasser, 2016)	Южный Тиман		Юг Гряды Чернышева	Западный склон Приполярного Урала			
				Ухтинская антиклиналь	Джеджим-парминский вал					
				Южнотиманский район					Шарьюский район	Кожымский район
Франский	Саргаевский	transitans	FZ4	Усть-ярская		Ыбская (30–106 м)	Воротская (27–45 м)		Матяшорская (более 60 м)	
		U	FZ3				Кедзыдшорская (5–23 м)			
	Кыновский	falsiovalis	L	FZ2		Усть-ярская (27–70 м)				Тиманская (в. п.) (52–87 м)
			L	FZ1						
		norrissi	Upper disparilis							

Рис. 5. Сопоставление живетско-франских местных стратиграфических подразделений Тимано-Северорусского региона на основе конодонтовых зональностей.

Сопоставление проведено по следующим материалам: Ухтинская антиклиналь, разрезы на р. Ухта (Соболев и др., 2021, 2022); Джеджимпарминский вал, разрез на р. Шера (Соболева, Соболев, 2017; Soboleva, Sobolev, 2019); Шарьюский район, разрез на р. Изъяю, представленный в настоящей работе, и разрез на р. Изъяль (частично опубликовано (Соболева, 2018); Кожымский район, разрез на р. Кожым (Соболева, 2017; Соболева и др., 2018а) и разрез на р. Косью (Соболева и др., 2018б); Тольинско-Балбаньюский район, восточный тип разреза на р. Б. Надота (Груздев и др., 2016; Соболева, 2022). В усть-ярской свите внутри конодонтовой зоны FZ2 показан перерыв (Соболев и др., 2021, 2022). L – Lower, U – Upper, FZ – Frasnian Zone.

Fig. 5. Correlation of the Givetian-Frasnian local stratigraphic subdivisions of the Timan-North Urals Region based on conodont zonations.

The correlation is based on the following materials: Ukhta anticline, the Ukhta River sections (Sobolev et al., 2021, 2022); Djejjimparma uplift, Shera Creek section (Soboleva, Sobolev, 2017, 2019); Sharyu region, the Izyayu River section, presented in this work and the Izyayol River section (partially published (Soboleva, 2018); Kozhim region, the Kozhim River section (Soboleva, 2017; Soboleva et al., 2018а) and the Kosyu River section (Soboleva et al., 2018б); Tolyinsko-Balbanyusky region, eastern sequence type of of the B. Nadota River area (Gruzdev et al., 2016; Soboleva, 2022). A hiatus in the Ust-Yarega Formation within the FZ2 conodont zone is shown (Sobolev et al., 2021, 2022). L – Lower, U – Upper, FZ – Frasnian Zone.

ко в комплексе с конодонтами *Polygnathus pollocki* Druce и *Polygnathus ljaschenkoi* Kuzmin установлены типично франские таксоны *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers и *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers. В вышележащем интервале разреза на р. Косью отмечено появление полигнатидно-анцироделловой и мезотаксисовой биофаций, которые характеризуют “франские” конодонтовые зоны FZ2 и FZ3 соответственно. Эти же уровни установлены в кедзыдшорской свите в разрезе на р. Кожым (Соболева и др., 2018a).

В работе Н.С. Овнатановой с соавторами (Ovnatanova et al., 2017, Fig. 21) в разрезах кедзыдшорской свиты на рр. Дэршор, Шарью, Б. Сарьюга (гряда Чернышева) и Сывью (Приполярный Урал) отмечается перерыв в объеме конодонтовой зоны FZ2. Вероятно, выводы авторов обусловлены ограниченным количеством материала. По результатам наших исследований, интервал разреза в объеме конодонтовой зоны FZ2 присутствует без видимых литологических признаков перерыва.

Мы отмечаем сходство и различие установленных комплексов конодонтов в кедзыдшорской свите с конодонтами маташорской толщи Приполярного Урала, а также устьерегской и ыбской свиты Южного Тимана.

Маташорская толща западного склона Приполярного Урала содержит комплекс конодонтов франского возраста в объеме конодонтовых зон FZ1–FZ12 (Груздев и др., 2016; Соболева, 2022). В отличие от кедзыдшорской свиты в маташорской толще преобладают конодонты полигнатидно-икриодидной биофации вместе с немногочисленными видами рода *Ancyrodella* Ulrich et Bassler. Выделена нижнефранская последовательность конодонтовых зон FZ1, FZ2 и FZ3 по присутствию зональных видов-индексов рода *Ancyrodella* Ulrich et Bassler. Пограничный живетско-франский интервал разреза не обнажен.

На территории Южного Тимана расположены стратотипические разрезы тиманской и устьерегской свит (Ухтинская антиклиналь), а также ыбская свита (Джеджимпарминский вал). Результаты изучения этих разрезов опубликованы в работах (Соболева, Соболев, 2017; Soboleva, Sobolev, 2019; Соболев и др., 2022; и др.). На данный момент мы располагаем материалами, подтверждающими раннефранский возраст устьерегской и ыбской свит Южного Тимана. В пределах каждой из этих свит зона Lower falsiovalis стандартной конодонтовой шкалы распознается практически в полном объеме. Это свидетельствует о том, что они включают в себя отложения верхнеживетского подъяруса. Отмечается сходство комплексов конодонтов устьерегской и кедзыдшорской свит (Soboleva, Sobolev, 2019; Соболев и др., 2022). Общими видами являются *Polygnathus pollocki* Druce, *Polyg-*

nathus ljaschenkoi Kuzmin, *Polygnathus praepolitus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, *Polygnathus pseudoxylus* Kononova, Alekseev, Barskov, Reimers, *Polygnathus denisbriceae* Bultynck и *Polygnathus alatus* Hiddle.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кедзыдшорская свита в разрезе на р. Изъяю содержит комплекс конодонтов раннефранского возраста в объеме конодонтовых зон FZ1–FZ2 (= зона Lower falsiovalis). Доминируют полигнатидная и полигнатидно-анцироделловая биофации. Конодонты изучены здесь впервые.

Проведено сопоставление с местными стратиграфическими подразделениями Тимано-Североуральского региона. Отмечается сходство конодонтов установленных комплексов с конодонтами устьерегской свиты Южного Тимана.

Кедзыдшорская свита является одной из наиболее полных последовательностей среднепозднедевонского осадконакопления, что свидетельствует о потенциальной перспективности ее изучения для поиска и обоснования дискуссионного положения нижней границы франского яруса верхнего девона. В этой связи необходимо направить дальнейшие усилия на изучение наиболее полных разрезов кедзыдшорской свиты и ревизию уже имеющихся материалов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность И.С. Котику за помощь в проведении полевых работ и Е.В. Сокиран за определение брахиопод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Груздев Д.А. (2021) Позднедевонско-раннекаменноугольные изолированные карбонатные платформы на севере Урала и Пай-Хоя. *Вестн. геонаук*, **10**(322), 3–15.
- Груздев Д.А., Соболева М.А., Соболев Д.Б., Журавлев А.В. (2016) Франские отложения на р. Большая Надота (Приполярный Урал) – стратиграфия и условия образования. *Литосфера*, (6), 97–116.
- Дедеев В.А., Юдин В.В., Богацкий В.И., Шарданов А.Н. (1989) Тектоника Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (объяснительная записка к “Структурно-тектонической карте Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции”, масштаба 1:1 000 000). Коми НЦ УрО АН СССР. 27 с.
- Орлов А.Н. (1993) Биостратиграфия верхнего девона Тимано-Печорской провинции по остракодам. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб., 16 с.
- Орлов А.Н. (1996) Остракодовая зональность франских отложений Тимано-Печорской провинции. *Геология и минеральные ресурсы южных районов Республики Коми*. Инф. мат.-лы 2-й науч. конф. Сыктывкар, 51–52.
- Орлов А.Н., Фокин Н.А. (1991) Биостратиграфическая зональность по остракодам франских отложений

- Тимано-Печорской провинции. *Сов. геология*, **5**, 25-30.
- Першина А.И. (1962) Силурийские и девонские отложения гряды Чернышева. Л.: АН СССР, 122 с.
- Соболев Д.Б., Соболева М.А., Евдокимова И.О. (2022) Остракоды и конодонты устьерегской свиты стратотипической местности (нижний фран, Южный Тиман). *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, **17**(4), 1-28. http://www.ngtp.ru/rub/2022/48_2022.html
- Соболев Д.Б., Соболева М.А., Симакова Ю.С. (2021) Положение границы тиманской и устьерегской свит (средний-верхний девон) на Южном Тимане. *Вестн. геонаук*, **12**(324), 16-28.
- Соболева М.А. (2017) Новые виды рода *Palmatolepis* (конодонты) из франских отложений Приполярного и Полярного Урала. *Сыктывкарский палеонтол. сборник*, вып. 130, 40-50.
- Соболева М.А. (2018) Конодонты пограничных животно-франских отложений в разрезе по руч. Изъяль (южная часть гряды Чернышева). *IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле*. Мат-лы конф. Новосибирск, 572-575.
- Соболева М.А. (2022) Биостратиграфия маташорской толщи по конодонтам (франский ярус, Приполярный Урал). *Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента*. Мат-лы 31-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 107-112.
- Соболева М.А., Соболев Д.Б. (2017) Первые данные по конодонтам Ыбской свиты по руч. Шера (возвышенность Дзеджимпарма). *Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента*. Мат-лы 26-й науч. конф. Сыктывкар: Геопринт, 289-293.
- Соболева М.А., Соболев Д.Б., Матвеева Н.А. (2018а) Разрез франского яруса на р. Кожым (западный склон Приполярного Урала) – результаты биостратиграфических, био-, литофациальных и изотопно-геохимических исследований. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, **13**(1), 1-55. http://www.ngtp.ru/rub/2/2_2018.pdf
- Соболева М.А., Соболев Д.Б., Матвеева Н.А. (2018б) Литология и биостратиграфия разреза франского яруса и пограничных отложений на р. Косью (Приполярный Урал). *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, **13**(4), 1-30. <http://www.ngtp.ru/upload/iblock/6db/43%202018.pdf>
- Стратиграфические схемы Урала (докембрий, палеозой). Объяснительная записка. (1993) Екатеринбург: Межведомств. стратиграф. комитет России, 151 л., 139 с.
- Тимонин Н.И. (1998) Печорская плита: история геологического развития в фанерозое. Екатеринбург: УрО РАН, 240 с.
- Цыганко В.С. (2005) Девон Печорской плиты и Урала: проблемы трассирования стандартных границ ярусов и подъярусов. *Девонские наземные и морские обстановки: от континента к шельфу (Проект 499 МПГК/Международная комиссия по стратиграфии девона)*. Мат-лы Междунар. конф. Новосибирск: ГЕО, 134-136.
- Цыганко В.С. (2011) Девон западного склона севера Урала и Пай-Хоя (стратиграфия, принципы расчленения, корреляция). Екатеринбург: УрО РАН, 356 с.
- Цыганко В.С., Першина А.И., Юдина А.Б. (1985) К стратиграфии девона гряды Чернышева. Расчленение и корреляция фанерозойских отложений Европейского Севера СССР. *Тр. ИГ Коми фил. АН СССР*, вып. 54, 17-26.
- Юдина А.Б. (1988) Конодонты верхнего девона гряды Чернышева и Приполярного Урала. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Европейского Северо-Востока СССР*. Тезисы докл. Всесоюз. конф. Сыктывкар. Т. 1, 110-112.
- Юдина А.Б. (1999) Биостратиграфия и конодонты верхнего девона гряды Чернышева и Приполярного Урала. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Сыктывкар, 18 с.
- Aboussalam Z.S., Becker R.T. (2007) New upper Givetian to basal Frasnian conodont faunas from the Taflalt (Anti-Atlas, Southern Morocco). *Geol. Quart.*, **51**(4), 345-374.
- Bultynck P. (1983) Origin and development of the conodont genus *Ancyrodella* in the late Givetian – early Frasnian. *Foss. Strata*, **15**, 163-168.
- Bultynck P., Casier J.-G., Coen M., Coen-Aubert M., Godefroid J., Jacobs L., Loboziak S., Sartenaer P., Streel M. (1987) Pre-Congress excursion to the Devonian stratotypes in Belgium. *Bull. Soc. Belge Geol.*, **95**(3), 249-288.
- Klapper G. (1989) The Montagne Noire Frasnian (Upper Devonian) conodont succession. Devonian of the world, volume III. Paleontology, paleoecology and biostratigraphy. *Can. Soc. Petr. Geol. Mem.*, **4**, 449-478.
- Klapper G. (2000) Species of *Spathognathodontidae* and *Polygnathidae* (Conodonta) in the recognition of Upper Devonian stage boundaries. *Cour. Forsch. Senckenberg*, **220**, 153-159.
- Klapper G. (2021) Revision of the Late Devonian conodont genus *Ancyrodella*. *Bull. Geosci.*, **96**(3). Prague, 295-325.
- Klapper G., Kirchgasser W.T. (2016) Frasnian Late Devonian conodont biostratigraphy in New York: graphic correlation and taxonomy. *J. Paleontol.*, **90**(3), 525-554.
- Liao J.-C., Girard C., Valenzuela-Rios J.I., Feist R. (2019) New conodont data from the Middle-Upper Devonian boundary stratotype section at Col du Puech de la Suque (Montagne Noire, France). *Petti F.M. et al. (eds) 3rd International Congress on Stratigraphy. Strati 2019, 2-5 July 2019, Milano, Italy, Abstract Book*, 188 p.
- Miller C.G. (2007) Growth in early species of the conodont *Ancyrodella* and implications for correlation of the Middle-Upper Devonian boundary. *Geol. Quart.*, **51**(4), 443-452.
- Narkiewicz K., Bultynck P. (2011) Biostratygrafia konodontowa Dewonu Gornego Lubelszczyzny. *Pr. Panstw. Inst. Geol.*, **196**, 193-254.
- Ovnatanova N.S., Kononova L.I. (2008) Frasnian conodonts from the Eastern Russian Platform. *J. Paleontol.*, **42**(10), 997-1166.
- Ovnatanova N.S., Kononova L.I., Kolesnik L.S., Gatovsky Yu.A. (2017) Upper Devonian conodonts of Northeastern European Russia. *J. Paleontol.*, **51**(10), 973-1165.
- Racki G. (1985) Conodont biostratigraphy of the Givetian/Frasnian boundary beds at Kostomłoty in the Holy Cross Mts. *Acta Geol. Pol.*, **35**(3-4), 265-275.
- Racki G., Wrzolek T. (1989) Middle-Upper Devonian boundary: ambiguous reality of its stratotype. *Cour. Forsch. Senckenberg*, **110**, 231-236.
- Soboleva M.A., Sobolev D.B. (2019) Conodonts and ostrac-

codes from the Givetian-Frasnian shallow-water deposits of the Southern Timan. *Vestn. IG Komi SC UB RAS*, (10), 28-38.

Zamani F., Yazdi M., Bahrami A., Ameri H., Girard C., Spalletta C. (2021) Middle-Late Devonian conodont fauna of the Bahram Formation in the Shahzadeh Mohammad section, North of Kerman. *J. Stratigr. Sedimentol. Res.* University of Isfahan, **37**, 1-22.

Zhuravlev A., Evdokimova I., Sokiran E. (1997) New data on conodonts, brachiopods, and ostracods from the stratotypes of the Ilmen and Buregi Beds (Frasnian, Main Devonian Field). *Proc. Eston. Acad. Sci. Geol.*, **46**(4), 169-186.

Ziegler W., Sandberg C.A. (1990) The Late Devonian Standard Conodont Zonation. *Cour. Forsch. Senckenberg*, **121**, 1-115.

REFERENCES

- Aboussalam Z.S., Becker R.T. (2007) New upper Givetian to basal Frasnian conodont faunas from the Tafalt (Anti-Atlas, Southern Morocco). *Geol. Quart.*, **51**(4), 345-374.
- Bultynck P. (1983) Origin and development of the conodont genus *Ancyrodella* in the late Givetian – early Frasnian. *Foss. Strata*, **15**, 163-168.
- Bultynck P., Casier J.-G., Coen M., Coen-Aubert M., Godefroid J., Jacobs L., Loboziak S., Sartenaer P., Streel M. (1987) Pre-Congress excursion to the Devonian stratotypes in Belgium. *Bull. Soc. Belge Geol.*, **95**(3), 249-288.
- Dedeov V.A., Yudin V.V., Bogatsky V.I., Shardanov A.N. (1989) Tectonics of the Timan-Pechora oil and gas province (explanatory note to the “Structural-tectonic map of the Timan-Pechora oil and gas province”, scale 1:1 000 000). Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Academy of Sciences of the USSR, 27 p. (In Russ.)
- Gruzdev D.A. (2021) Late Devonian-Early Carboniferous isolated carbonate platforms of the North of the Urals and Pay-Khoy. *Vestn. Geonauk (Russia)*, **10**(322), 3-15. (In Russ.)
- Gruzdev D.A., Soboleva M.A., Sobolev D.B., Zhuravlev A.V. (2016) The Frasnian deposits on the Bolshaya Nadota River region (Sub-Polar Urals) – stratigraphy and depositional environment. *Lithosphere (Russia)*, (6), 97-116. (In Russ.)
- Klapper G. (1989) The Montagne Noire Frasnian (Upper Devonian) conodont succession. Devonian of the world, volume III. Paleontology, paleoecology and biostratigraphy. *Can. Soc. Petr. Geol. Mem.*, **4**, 449-478.
- Klapper G. (2000) Species of Spathognathodontidae and Polygnathidae (Conodonta) in the recognition of Upper Devonian stage boundaries. *Cour. Forsch. Senckenberg*, **220**, 153-159.
- Klapper G. (2021) Revision of the Late Devonian conodont genus *Ancyrodella*. *Bull. Geosci.*, **96**(3). Prague, 295-325.
- Klapper G., Kirchgasser W.T. (2016) Frasnian Late Devonian conodont biostratigraphy in New York: graphic correlation and taxonomy. *J. Paleontol.*, **90**(3), 525-554.
- Liao J.-C., Girard C., Valenzuela-Rios J.I., Feist R. (2019) New conodont data from the Middle-Upper Devonian boundary stratotype section at Col du Puech de la Suque (Montagne Noire, France). *Petti F.M. et al. (eds) 3rd International Congress on Stratigraphy. Strati 2019, 2-5 July 2019, Milano, Italy, Abstract Book*. 188 p.
- Miller C.G. (2007) Growth in early species of the conodont *Ancyrodella* and implications for correlation of the Middle-Upper Devonian boundary. *Geol. Quart.*, **51**(4), 443-452.
- Narkiewicz K., Bultynck P. (2011) Biostratygrafia konodontowa Dewonu Gornego Lubelszczyzny. *Pr. Panstw. Inst. Geol.*, **196**, 193-254.
- Orlov A.N. (1993) Biostratigraphy of the Upper Devonian of the Timan-Pechora Province based on ostracods. Cand. geol. and min. sci. diss. Abstract. St.Petersburg, 16 p. (In Russ.)
- Orlov A.N. (1996) Ostracod zonation of the Frasnian deposits of the Timan-Pechora Province. *Geology and mineral resources of the southern regions of the Komi Republic*. Inf. materials 2nd sci. conf. Syktyvkar, 51-52. (In Russ.)
- Orlov A.N., Fokin N.A. (1991) Biostratigraphic zonation based on ostracods from the Frasnian deposits of the Timan-Pechora Province. *Sov. Geol.*, **5**, 25-30. (In Russ.)
- Ovnatanova N.S., Kononova L.I. (2008) Frasnian conodonts from the Eastern Russian Platform. *J. Paleontol.*, **42**(10), 997-1166.
- Ovnatanova N.S., Kononova L.I., Kolesnik L.S., Gatovsky Yu.A. (2017) Upper Devonian conodonts of North-eastern European Russia. *J. Paleontol.*, **51**(10), 973-1165.
- Pershina A.I. (1962) Silurian and Devonian deposits of the Chernyshev Ridge. Leningrad, AS of the USSR, 122 p. (In Russ.)
- Racki G. (1985) Conodont biostratigraphy of the Givetian/Frasnian boundary beds at Kostomłoty in the Holy Cross Mts. *Acta Geol. Pol.*, **35**(3-4), 265-275.
- Racki G., Wrzolek T. (1989) Middle-Upper Devonian boundary: ambiguous reality of its stratotype. *Cour. Forsch. Senckenberg*, **110**, 231-236.
- Sobolev D.B., Soboleva M.A., Evdokimova I.O. (2022) Ostracods and conodonts of the Ustyarega Formation of the stratotype area (Lower Frasnian, South Timan). *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, **17**(4), 1-28. (In Russ.) http://www.ngtp.ru/rub/2022/48_2022.html
- Sobolev D.B., Soboleva M.A., Simakova Yu.S. (2021) Position of the boundary between the Timan and Ust-Yarega formations (middle-upper devonian) in the Southern Timan. *Vestn. Geonauk*, **12**(324), 16-28. (In Russ.)
- Soboleva M.A. (2017) New species of the genus *Palmatolepis* (conodonts) from the Frasnian deposits of the Subpolar and Polar Urals. *Syktyvkar. Paleontol. Sbornik*, vyp. 130, 40-50. (In Russ.)
- Soboleva M.A. (2018) Conodonts of the Givetian-Frasnian boundary deposits in the Izyayol River section (southern part of the Chernyshev Ridge). *IX Siberian Conference of Young Scientists on Earth Sciences*. Conf. materials. Novosibirsk, 572-575. (In Russ.)
- Soboleva M.A. (2022) Biostratigraphy of the Matyashor Formation on conodonts (Frasnian, Subpolar Urals). *Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-North Urals segment*. Materials of the 31st sci. conf. Syktyvkar, Geoprint Publ., 107-112. (In Russ.)
- Soboleva M.A., Sobolev D.B. (2017) The first data on the conodonts of the Yba Formation on the Shera Creek (Dzejimparma uplifts). *Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-North Urals segment*. Materials of the 26th sci. conf. Syktyvkar, Geoprint Publ., 289-293. (In Russ.)

- Soboleva M.A., Sobolev D.B. (2019) Conodonts and ostracodes from the Givetian-Frasnian shallow-water deposits of the Southern Timan. *Vestn. IG Komi NTs UB RAS*, (10), 28-38.
- Soboleva M.A., Sobolev D.B., Matveeva N.A. (2018a) Frasnian section on the Kozhym river (western slope of the Subpolar Urals) – results of biostratigraphic, bio-, lithofacies and isotope-geochemical studies). *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, **13**(1), 1-55. (In Russ.) http://www.ngtp.ru/rub/2/2_2018.pdf
- Soboleva M.A., Sobolev D.B., Matveeva N.A. (2018b) Lithology and biostratigraphy of the Frasnian section and boundary deposits on the Kosyu River (Polar Urals). *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya i Praktika*, **13**(4), 1-30. (In Russ.) <http://www.ngtp.ru/upload/iblock/6db/43%202018.pdf>
- Stratigraphic schemes of the Urals (Precambrian, Paleozoic). Explanatory note. (1993) Ekaterinburg, ISC of Russia, 151 sheets, 139 p. (In Russ.)
- Timonin N.I. (1998) Pechora plate: history of geological development in the Phanerozoic. Ekaterinburg, UB RAS Publ., 240 p. (In Russ.)
- Tsyganko V.S. (2005) Devonian of the Pechora Plate and the Urals: problems of tracing the standard boundaries of stages and substages. *Devonian terrestrial and marine settings: from continent to shelf (IGCP Project 499 / International Commission on Devonian Stratigraphy)*. Materials of the Int. conf. Novosibirsk, GEO Publ., 134-136. (In Russ.)
- Tsyganko V.S. (2011) Devonian of the western slope of the northern Urals and Pai-Khoi (stratigraphy, principles of subdivision, correlation). Ekaterinburg, UB RAS Publ., 356 p. (In Russ.)
- Tsyganko V.S., Pershina A.I., Yudina A.B. (1985) On the Devonian stratigraphy of the Chernyshev Ridge. Division and correlation of the Phanerozoic deposits of the European north of the USSR. *Tr. IG Komi Fil. AN SSSR*, Iss. 54, 17-26. (In Russ.)
- Yudina A.B. (1988) Upper Devonian conodonts of the Chernyshev Ridge and Subpolar Urals. *Geology and mineral resources of the European North-East of the USSR*. Abstracts All-Union. conf. Syktyvkar, V. 1. 110-112. (In Russ.)
- Yudina A.B. (1999) Biostratigraphy and conodonts of the Upper Devonian of the Chernyshev Ridge and Subpolar Urals. Cand. geol. and min. sci. diss. Abstract. Syktyvkar, 18 p. (In Russ.)
- Zamani F., Yazdi M., Bahrami A., Ameri H., Girard C., Spalletta C. (2021) Middle-Late Devonian conodont fauna of the Bahram Formation in the Shahzadeh Mohammad section, North of Kerman. *Stratigr. Sedimentol. Res.* University of Isfahan, **37**, 1-22.
- Zhuravlev A., Evdokimova I., Sokiran E. (1997) New data on conodonts, brachiopods, and ostracods from the stratotypes of the Ilmen and Buregi Beds (Frasnian, Main Devonian Field). *Proc. Eston. Acad. Sc. Geol.*, **46**(4), 169-186.
- Ziegler W., Sandberg C.A. (1990) The Late Devonian Standard Conodont Zonation. *Cour. Forsch. Senckenberg*, **121**, 1-115.

УДК 551.734(470.5)

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-165-178

Фаменский отрицательный экскурс изотопного состава углерода в разрезе на р. Изьяю (поднятие Чернышева, Предуральский краевой прогиб)

Д. А. Груздев, А. В. Журавлев, Я. А. Вевель, А. В. Ерофеевский, И. В. Смолева

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54,
e-mail: dag79@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2022 г., принята к печати 28.11.2022 г.

Объект исследования. В статье рассматриваются проявления раннесреднефаменского отрицательного экскурса в изотопном соотношении углерода в разрезе на р. Изьяю (юг поднятия Чернышева). **Цель исследования** состоит в реконструкции возможных причин этого экскурса. **Материалы и методы.** Материалом для работы послужили результаты изучения разреза глубоководно-шельфового нижнего-среднего фамена на р. Изьяю. Из разреза получены данные по изотопному составу углерода карбонатов и конодонтовых элементов (32 и 9 образцов соответственно). **Результаты.** В интервале конодонтовых зон *Pal. gracilis gracilis*–*Pal. marginifera marginifera* установлено облегчение изотопного состава углерода карбонатов на 2.5‰, а изотопного состава углерода конодонтовых элементов – на 4‰. Разница изотопного состава углерода карбонатов и конодонтовых элементов повышается в этом интервале более чем на 2.5‰. **Выводы.** Стратиграфический объем отрицательной изотопной аномалии в разрезе на р. Изьяю охватывает интервал от конодонтовой зоны *Pal. gracilis gracilis* до зоны *Pal. marginifera marginifera*. Аномалия сопоставляется с глобальным понижением значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ в конце раннего–начале среднего фамена. Возможными причинами наблюдаемых вариаций могли быть интенсификация вулканической и гидротермальной деятельности в различных регионах восточной Лавруссии, усиление терригенного стока из-за регрессии, относительно высокое содержание углекислоты в атмосфере и, возможно, локальное снижение первичной биопродуктивности.

Ключевые слова: фаменский ярус, изотопный состав углерода, Урал, отрицательная аномалия, конодонты

Источник финансирования

Исследования проводились в рамках государственного задания по темам 1021062311460-9-1.5.3 и 1021051101644-0-1.5.1

Famennian negative carbon isotope excursion in the Izyayu River section (Tchernyshev Uplift, Cis-Uralian Foredeep)

Denis A. Gruzdev, Andrey V. Zhuravlev, Yadviga A. Vevel,
Andrey V. Erofeevsky, Irina V. Smoleva

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167000, Russia,
e-mail: dag79@yandex.ru

Received 31.05.2022, accepted 28.11.2022

Research subject. The article is focused on manifestations of the Early-Middle Famennian negative excursion in carbon isotope composition in the Izyayu River section (south of the Tchernyshev Uplift). **Aim.** The study is aimed to reconstructing of the probable causes of this isotope excursion. **Materials and methods.** The article is based on the results of study of the deep-shelf lower-middle Famennian sequence of the Izyayu River section. The carbon isotopic composition was studied for the carbonate samples and conodont elements (32 and 9 samples respectively). **Results.** The lightening of the carbon isotopic composition of carbonates by 2.5‰, and of the carbon isotopic composition of conodont elements by 4‰ were found in the *Pal. gracilis gracilis*–*Pal. marginifera marginifera* zonal interval. The difference between the carbon isotopic compositions of carbonates and conodont elements increases in this interval by more than 2.5‰. Possible reasons for the observed variations could be the intensification of terrigenous runoff due to regression, a relatively high content of carbon

Для цитирования: Груздев Д.А., Журавлев А.В., Вевель Я.А., Ерофеевский А.В., Смолева И.В. (2023) Фаменский отрицательный экскурс изотопного состава углерода в разрезе на р. Изьяю (поднятие Чернышева, Предуральский краевой прогиб). *Литосфера*, 23(2), 165–178. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-165-178>

For citation: Gruzdev D.A., Zhuravlev A.V., Vevel Ya.A., Erofeevsky A.V., Smoleva I.V. (2023) Famennian negative carbon isotope excursion in the Izyayu River section (Tchernyshev Uplift, Cis-Uralian Foredeep). *Lithosphere (Russia)*, 23(2), 165–178. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-165-178>

© Д.А. Груздев, А.В. Журавлев, Я.А. Вевель, А.В. Ерофеевский, И.В. Смолева, 2023

dioxide in the atmosphere, and, possibly, a local decline in primary bioproductivity. *Conclusions.* The negative carbon isotope shift spans Pal. gracilis gracilis–Pal. marginifera marginifera zonal interval in the Izyayu River section. The shift corresponds to the global decreasing in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ values in the early/middle Famennian boundary interval. The increase in supply of the isotopically light carbon with terrigenous runoff and decrease in the primary bioproductivity are considered as probable causes of the carbon isotope excursion.

Keywords: Famennian, carbon isotopic composition, Urals, negative excursion, conodonts

Funding information

The study is supported by government projects 1021062311460-9-1.5.3 and 1021051101644-0-1.5.1

Acknowledgements

We appreciate the reviewers' constructive comments that allowed us to improve the article.

ВВЕДЕНИЕ

Ранние эпизоды позднепалеозойского материкового оледенения Гондваны датируются ранним-средним фаменом (Isaacson et al., 2008). Снижение средней глобальной температуры (около 2–3°C) после термического максимума Кельвассер знаменует собой переход от позднедевонского парникового к позднепалеозойскому ледниковому типу климата (Scotese et al., 2021). Это время известно как фаменско-турнейский ледниковый период, начавшийся в середине фамена и закончившийся в самом раннем турне (Scotese et al., 2021). Значительный отрицательный экскурс в изотопном составе неорганического углерода был обнаружен в верхней части нижнего фамена (конодонтовая зона Pal. rhomboidea) (Buggisch, Joachimski, 2006; Saltzman, Thomas, 2012). В среднем амплитуда этого экскурса составляет менее 1‰ в Австралии (George et al., 2014), около 1.0–1.5‰ в Южной и Центральной Европе (Buggisch, Joachimski, 2006; Girard et al., 2017) и Южном Китае (Zhang et al., 2019); около 2.0–2.5‰ в Северной Америке (Saltzman, 2005). По времени он примерно совпадает с увеличением тектонической, вулканической и гидротермальной активности в Саксотюрингском океане и соответствующим событием II–IV (Racki et al., 2022). Последующий положительный экскурс в изотопном составе неорганического углерода, начавшийся в конодонтовой зоне Pal. marginifera marginifera, предшествует терминальной фаменской положительной аномалии, отвечающей событию Хангенберг (Buggisch, Joachimski, 2006; Kaiser et al., 2006, 2008; Qie et al., 2016).

В целом фаменская отрицательная изотопная аномалия остается слабо изученной. Целью данной работы являются рассмотрение вариаций изотопного состава углерода в раннесреднефаменском интервале глубоководной шельфовой толщи северной части Уральского палеобассейна и реконструкция их возможных причин.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

В основу данной работы положены авторские результаты изучения разрезов среднего фамена в бассейне р. Изьяю, расположенных в пределах Изьяюского блока и в восточной части Яньюского блока южной части поднятия Чернышева (рис. 1). Это поднятие представляет собой линейную тектоническую структуру, окаймляющую Косью-Роговскую впадину (Тимонин, 1975). Палеогеографически район исследований соответствует фронтальному склону фаменско-турнейского карбонатного рампа (Журавлев, Вевель, 2021). Склоновые фации обнажаются на участке, соответствующем восточному флангу поднятия Чернышева.

Фаменская толща в разрезе на р. Изьяю сложена тонкообломочными кальцитурбидитами верхней части сортамаельской и нижней части изьяюской свиты (Журавлев, Вевель, 2021) (рис. 2). Кальцитурбидиты представлены циклитами, сложенными пак-вакстоунами, мадстоунами и известковистыми аргиллитами (рис. 3, 4). Нижняя часть циклитов иногда представлена грейнстоунами, флотстоунами и карбонатными конглобрекциями с конгломератами (см. рис. 4г, д). В карбонатах встречаются кремнистые стяжения темно-серого цвета (см. рис. 2). В некоторых случаях окремнение развито по границам крупных обломков.

В целом в разрезе выделяются два типа циклитов: с тонко- и грубообломочной нижней частью (см. рис. 3). К первому типу отнесены циклиты, нижняя часть которых сложена пак-вакстоунами неотчетливо волнисто- и линзовидно-слоистыми (см. рис. 4а, в), средняя – массивными мад- и вакстоунами (см. рис. 4б, е), а верхняя – известковистыми аргиллитами или глинистыми мадстоунами с субгоризонтальной слоистостью. Подошва таких циклитов обычно пологоволнистая, резкая.

Для второго типа циклитов характерна нижняя часть, сформированная массивными грейн-, флотстоунами или карбонатными конглобрекциями с конгломератами (см. рис. 3, 4д). Средняя часть

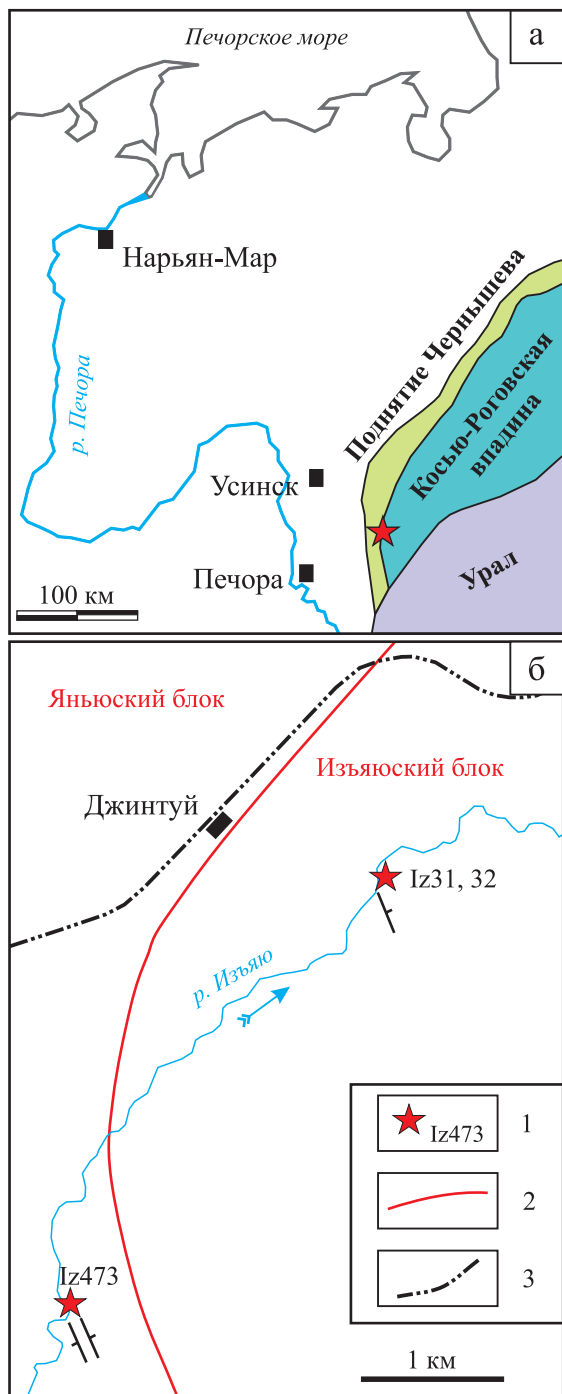


Рис. 1. Расположение изученных разрезов.

а – схема с основными структурными элементами, б – схема расположения обнажений нижнего-среднего фамена на р. Изъяю.

1 – обнажения и их номера, 2 – разрывное нарушение, 3 – железная дорога.

Fig. 1. Location of the study sections.

а – tectonic scheme, б – locality scheme of outcrops of Lower-Middle Famennian on the Izyayu River.

1 – outcrops and their numbers, 2 – discontinuous violation, 3 – railway.

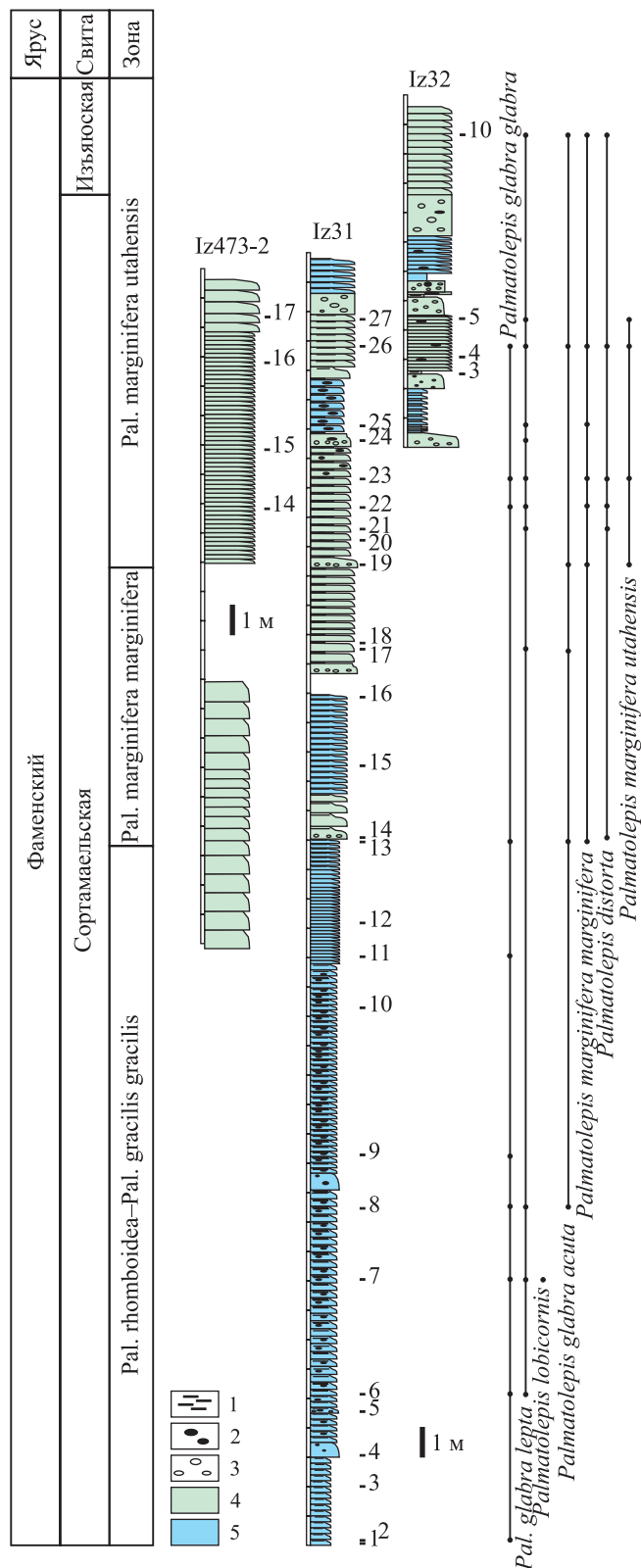


Рис. 2. Литологические колонки и распределение некоторых таксонов конодентов в разрезе фаменского яруса на р. Изъяю.

1 – аргиллит, 2 – кремнистые стяжения, 3 – литокласты, 4 – циклиты с тонкообломочной нижней частью, 5 – циклиты с грубообломочной нижней частью.

Fig. 2. Lithological logs and distribution of some conodonts taxa in the Famennian succession on the Izyayu River.

1 – mudstone, 2 – siliceous concretions, 3 – lithoclasts, 4 – cyclites with fine clastic lower part, 5 – cyclites with coarse clastic lower part.

сложена волнисто-слоистыми грейн- и пакстоунами (см. рис. 4г), а верхняя – глинистыми мадстоунами или известковыми аргиллитами с субгоризонтальной слоистостью (см. рис. 3). Подошва циклитов резкая волнистая (см. рис. 3).

Нижняя часть разреза сложена преимущественно циклитами первого типа, а верхняя – второго типа (см. рис. 2). Вторичным изменениям подверглись практически все типы представленных в разрезе карбонатов. Как правило, для грубообломочных разновидностей характерна перекристаллизация цемента (основной массы), а в самих обломках иногда присутствует окремнение в виде микроконкреций с отчетливым радиально-лучистым строением (см. рис. 4ж, з).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для характеристики разреза использовались полевые макроописания, дополненные данными изучения шлифов и нерастворимого остатка. Для биостратиграфического расчленения разрезов применялись зоны по конодонтам (Ziegler, Sandberg, 1990; Spalletta et al., 2017).

Образцы для изотопных анализов были отобраны из обн. Iz31 и Iz32 (Изяюский блок), а также из верхней части обн. Iz473 (Яньюский блок) со стратиграфическим интервалом от дециметров до первых метров из наименее вторично преобразованных известняков (см. рис. 2). При опробовании предпочтение отдавалось средней части циклитов. В общей сложности 32 пробы, представляющие собой микритовые известняки или микритовую часть биокластовых известняков, проанализированы на стабильные изотопы неорганического углерода и кислорода. Методы пробоподготовки и разбраковки (скрининга) изотопных данных подробно охарактеризованы в работе (Zhuravlev et al., 2020). Все предназначенные для изотопных анализов образцы отбирались со свежих сколов стальным микробуром. Отбор проводился по возможности из микритовой части породы. Оценка степени перекристаллизации микрита осуществлялась по шлифам, сильно перекристаллизованные образцы исключались из дальнейшего рассмотрения. Кроме того, отбраковка образцов с вероятными вторичными изменениями изотопного состава углерода и кислорода проводилась с использованием скрининговой диаграммы ($\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$) (Zhuravlev et al., 2020). Также из рассмотрения исключались образцы с высоким со-

держанием рассеянного органического вещества (более 1.7%).

Был проанализирован изотопный состав углерода конодонтовых элементов группы *Palmatolepis glabra* Ulrich et Bassler (девять конодонтовых элементов с различных стратиграфических уровней). Методика подготовки конодонтовых элементов для изотопного анализа описана ранее (Zhuravlev, 2020). Этот метод позволяет исследовать изотопный состав всего углерода элементов конодонтов, который включает в себя органический углерод коллагеноподобного белка и неорганический углерод биоапата в соотношении примерно 5 : 1 (около 2 мас. % органического углерода и около 0.4 мас. % неорганического углерода). Предполагается, что изотопный состав обоих источников углерода является показателем изотопного состава пищи конодонтов (Zhuravlev, 2020). Это предположение основано на аналогиях с изотопным составом углерода дентина зубов современных рыб, который показывает четкую зависимость от изотопного состава пищи (Vennemann et al., 2001; Sisma-Ventura et al., 2019).

Для выявления возможных причин возникновения изотопной аномалии использовалась модель фракционирования изотопов углерода в морских экосистемах (Hayes et al., 1999; Hartke et al., 2021; Журавлев, 2022).

Изотопные анализы выполнены в ЦКП “Геонаука” ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар, Россия) на масс-спектрометре DELTA V Advantage (Thermo Fisher Scientific). Полученные результаты приведены в табл. 1.

Относительные изменения уровня моря (“трансгрессии” и “регрессии”) реконструировались исходя из предположения, что грубообломочные кальцитурбидиты преимущественно накапливались на этапе регрессии, а преобладание тонкообломочных кальцитурбидитов и аргиллитов маркирует трансгрессии. Эта интерпретация основана на том, что рассматриваемые отложения накапливались в пределах пологого рампа (Журавлев, Вевель, 2021), для которого не был характерен “сброс высокого стояния уровня моря” (highstand shedding), присущий окаймленным платформам низких широт (Schlager et al., 1994). На рампе интенсификация подводных склоновых процессов происходила, вероятно, преимущественно на регрессиях за счет увеличения биогенной продукции карбоната кальция в верхней части склона при ее выходе в фотическую зону.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Распределение конодонтов позволяет выделить три интервала конодонтовых зон в соответствии с номенклатурой, предложенной (Spalletta et al., 2017): интервал зон Pal. rhomboidea–

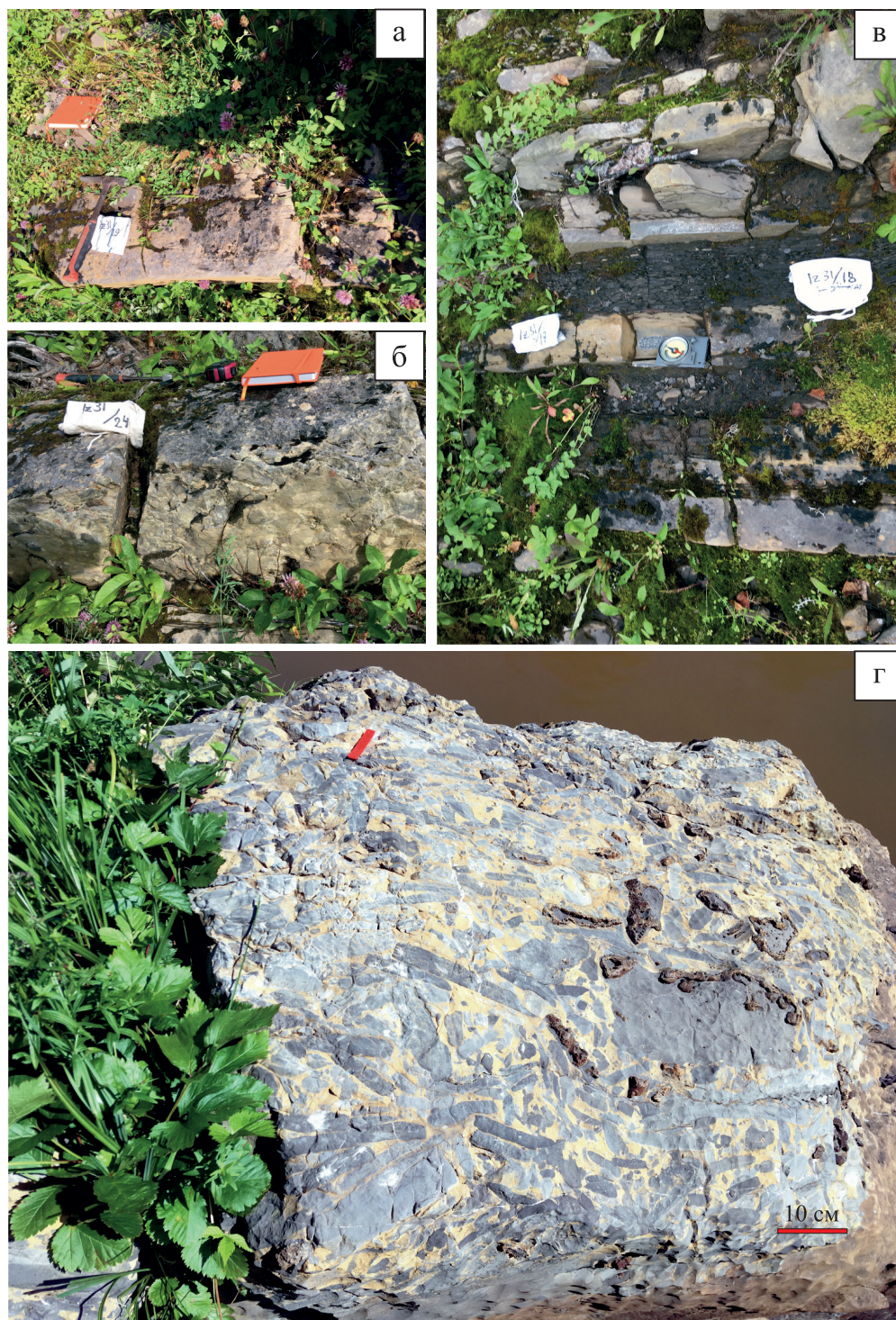


Рис. 3. Фотографии фрагментов разреза нижнего-среднего фамена (сортамаельская свита) на р. Изъяю.

а – циклит с конглобрекцией в нижней части, уровень обр. Iz31/19; б – волнистая подошва циклита, уровень обр. Iz31/24; в – циклит с пакстоуном в нижней части и аргиллитом в верхней части, уровень обр. Iz31/17; г – конглобрекция с неравномерным окремнением в прикровельной части сортамаельской свиты (обн. Iz32).

Fig. 3. Photographs of fragments of the Lower-Middle Famennian succession (Sortamayel Formation) on the Izyayu River.

а – cyclite with conglomerate-breccia in the lower part, Iz31/19 sample level; б – wavy base of the cyclite, Iz31/24 sample level; в – cyclite with packstone in the lower part and mudstone in the upper part, Iz31/17 sample level; г – conglomerate-breccia with uneven silicification in the near-top part of the Sortamael Formation (outcrop Iz32).

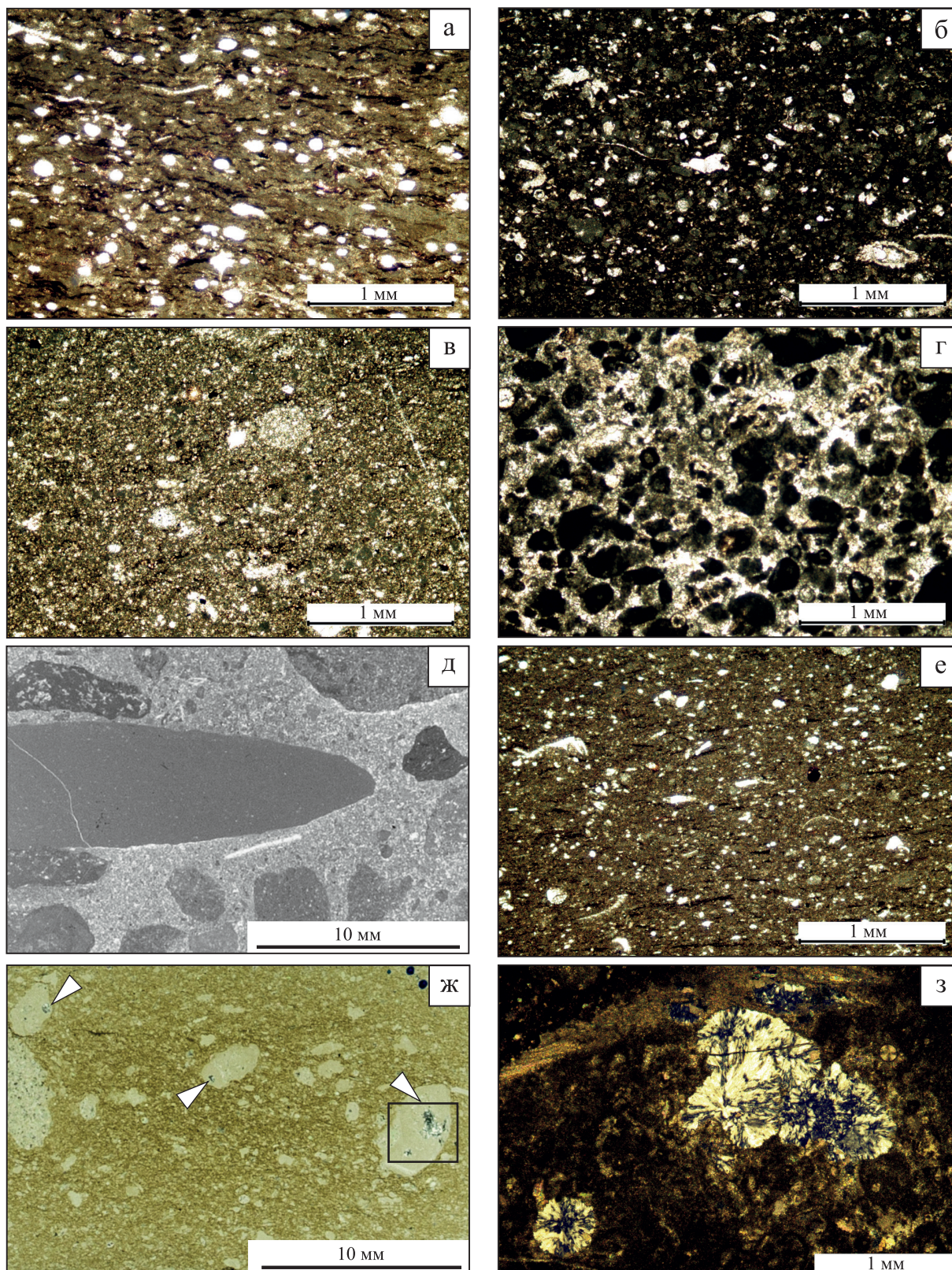


Рис. 4. Основные литотипы разреза.

а – пакстоун с волнисто-слоистой текстурой (обр. Iz31/2); б – вакстоун, обогащенный органическим веществом (обр. Iz31/10); в – вак-пакстоун (обр. Iz31/13); г – грейнстоун (обр. Iz31/23); д – конгломерат карбонатный (обр. Iz31/19); е – вак-пакстоун (обр. Iz31/16); ж – следы окремнения в обломках, николи скрещены (обр. Iz 31/25); з – увеличенный фрагмент, радиально-лучистое строение кремнистой микроконкреции, николи скрещены (обр. Iz31/25).

Fig. 4. The main lithotypes of the succession.

а – packstone with a wavy-layered structure (sample Iz31/2); б – wackestone enriched with organic matter (sample Iz31/10); в – wacke-packstone (sample Iz31/13); г – grainstone (sample Iz31/23); д – carbonate conglomerate (sample Iz31/19); е – wacke-packstone (sample Iz31/16); ж – traces of silicification in lithoclasts, crossed nicols (sample Iz 31/25); з – close-up of fragment, radially radiant structure of a siliceous microconcretion, crossed nicols (sample Iz31/25).

Таблица 1. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов, углерода конодонтовых элементов и разность изотопного состава углерода карбонатов и конодонтовых элементов

Table 1. Isotopic composition of carbon and oxygen of carbonates, carbon of conodont elements, and decoupled carbon isotopes of carbonates and conodont elements

Образец	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, ‰ SMOW	$\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$, ‰ PDB	$\Delta^{13}\text{C}$, ‰	Конодонтовая зона (Spalletta et al., 2017)
Iz31/3	1.0	24.9	–25.7	26.7	Palmatolepis rhomboidea– Pal. gracilis gracilis
Iz31/4	0.3	26.2	Н. д.	Н. д.	То же
Iz31/7	1.7	26.6	–26.6	28.3	–“–
Iz31/8	0.6	25.2	–26.9	27.5	–“–
Iz31/9	–0.4	24.7	–28.3	27.9	–“–
Iz31/10	–0.8	24.4	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/11	–0.7	25.0	–28.7	28.0	–“–
Iz31/12	–0.6	25.8	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/13	–0.5	26.3	–30.2	29.7	Palmatolepis marginifera marginifera
Iz31/14	0.1	23.9	Н. д.	Н. д.	То же
Iz31/15	0.8	26.2	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/16	–0.2	24.9	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/17	0.3	25.4	–27.9	28.2	–“–
Iz31/19	1.2	27.1	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/21	1.8	26.1	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/22	0.8	26.1	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/23	1.5	26.2	–27.2	28.7	–“–
Iz31/24	1.6	26.1	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/25	1.4	25.6	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz31/26	1.4	26.3	–27.0	28.4	Palmatolepis marginifera utahensis
Iz31/27	1.8	25.6	Н. д.	Н. д.	То же
Iz32/3	1.6	26.4	Н. д.	Н. д.	Palmatolepis marginifera marginifera
Iz32/4	1.6	26.8	Н. д.	Н. д.	Palmatolepis marginifera utahensis
Iz32/5	2.3	26.8	Н. д.	Н. д.	То же
Iz32/10	Н. д.	Н. д.	–25.6	Н. д.	–“–
Iz473/14	3.2	23.5	Н. д.	Н. д.	Palmatolepis marginifera marginifera– Palmatolepis marginifera utahensis
Iz473/15	3.0	25.0	Н. д.	Н. д.	То же
Iz473/16	2.8	24.8	Н. д.	Н. д.	–“–
Iz473/17	2.7	23.0	Н. д.	Н. д.	–“–

Примечание. Н. д. – нет данных.

Note. Н. д. – not available.

Pal. gracilis gracilis, зона Pal. marginifera marginifera и зона Pal. marginifera utahensis (см. также (Журавлев, Вевель, 2021)) (см. рис. 2). Изображения некоторых характерных форм представлены на рис. 5. Основание зоны Pal. marginifera marginifera отмечено первым появлением *Pal. distorta* Branson et Mehl и вида-индекса, а основание зоны Pal. marginifera utahensis распознается по первой находке вида-индекса. Распространение фораминифер подтверждает это биостратиграфическое расчленение разре-

за. *Quasiendothyra (Eoendothyra) communis* (Rauser) появляется у основания зоны Pal. marginifera marginifera; *Quasiendothyra (Eoendothyra) sp.* и *Septatournayella rauserae* Lipina в ассоциации с однокамерными фораминиферами встречаются в зоне Pal. marginifera utahensis.

Нижняя часть разреза в обн. Iz31 и Iz32 (Изьяюский блок), сопоставляемая с интервалом зон Pal. rhomboidea–Pal. gracilis gracilis, сложена первым типом циклитов. В этом интервале циклиты

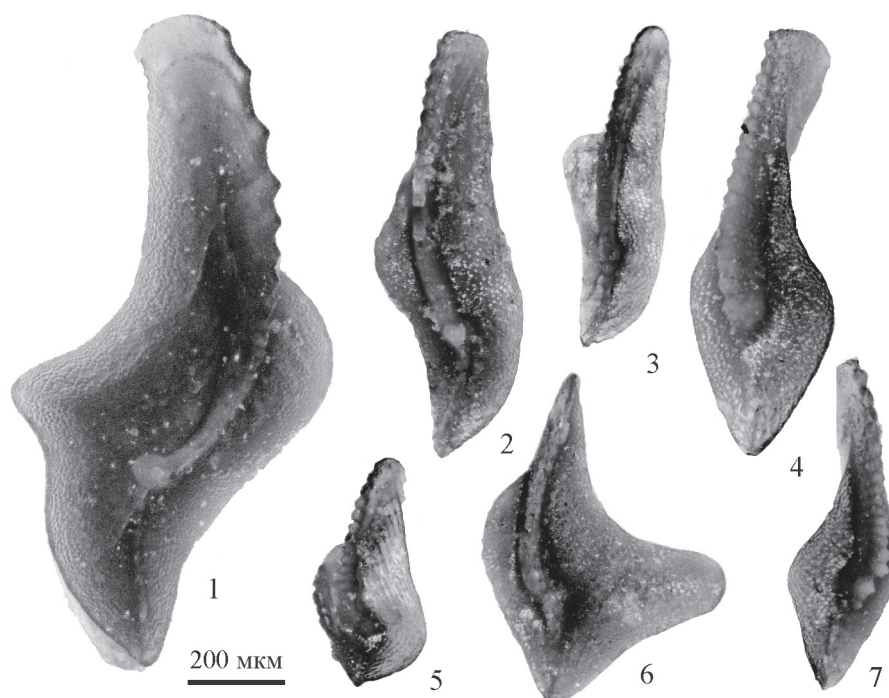


Рис. 5. Изображения характерных видов конодонтов из разреза на р. Изъяю.

1 – *Palmatolepis perlobata schindewolfi* Muller, обр. Iz31/23; 2 – *Palmatolepis glabra lepta* Ziegler et Huddle, обр. Iz31/6; 3 – *Palmatolepis glabra glabra* Ulrich et Bassler, обр. Iz31/7; 4 – *Palmatolepis minuta* Branson et Mehl, обр. Iz31/19; 5 – *Palmatolepis marginifera utahensis* Ziegler et Sandberg, обр. Iz31/19; 6 – *Palmatolepis lobicornis* Schtilke, обр. Iz31/7; 7 – *Palmatolepis minuta* Branson et Mehl, обр. Iz31/7.

Fig. 5. Images of typical conodont species from the Izyayu River section.

1 – *Palmatolepis perlobata schindewolfi* Muller, sample Iz31/23; 2 – *Palmatolepis glabra lepta* Ziegler et Huddle, sample Iz31/6; 3 – *Palmatolepis glabra glabra* Ulrich et Bassler, sample Iz31/7; 4 – *Palmatolepis minuta* Branson et Mehl, sample Iz31/19; 5 – *Palmatolepis marginifera utahensis* Ziegler et Sandberg, sample Iz31/19; 6 – *Palmatolepis lobicornis* Schtilke, sample Iz31/7; 7 – *Palmatolepis minuta* Branson et Mehl, sample Iz31/7.

преимущественно маломощные (0.1–0.2 м, редко до 0.4–0.6 м), их нижняя часть представлена пак-вакстоунами, а верхняя – мадстоунами и аргиллитами.

Начиная с зоны *Pal. marginifera marginifera* значительную роль в разрезе начинают играть циклиты второго типа. Они представлены в нижней части пак-грейнстоунами, флотстоунами и конглобрекциями, а в верхней – вак-мадстоунами и аргиллитами. Мощность этих циклитов, как правило, составляет 0.4–0.5 м. В зоне *Pal. marginifera utahensis* данный тип циклитов преобладает. В расположенном юго-восточнее обнажении Iz473 (Яньюский блок) зоны *Pal. marginifera marginifera* и *Pal. marginiofera utahensis* полностью сложены циклитами второго типа.

Распределение различных типов циклитов в разрезе сортамаельской и нижней части изъяюской свит позволило предположительно реконструировать относительные изменения уровня моря (рис. 6). В целом можно отметить регрессивную

направленность развития бассейна в рассматриваемом стратиграфическом интервале.

Все пробы на изотопный анализ углерода карбонатов прошли скрининговые тесты, что позволяет предположить незначительность вторичных изменений изотопного состава. Вариации изотопного состава углерода карбонатов и конодонтовых элементов демонстрируют отчетливый минимум в средней части изученного интервала разреза (см. рис. 6).

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ снижаются примерно с +1‰ в зональном интервале *Pal. rhomboidea*–*Pal. gracilis gracilis* до минимальных значений около –1‰ в верхней части этого интервала, после чего следует постепенный рост до значений около +1.5‰ в верхней части зоны *Pal. marginifera marginifera*. Таким образом, отрицательный экскурс изотопного соотношения углерода карбонатов охватывает интервал от зоны *Pal. rhomboidea* до зоны *Pal. marginifera marginifera*. Амплитуда экскурса составляет около 2.5‰.

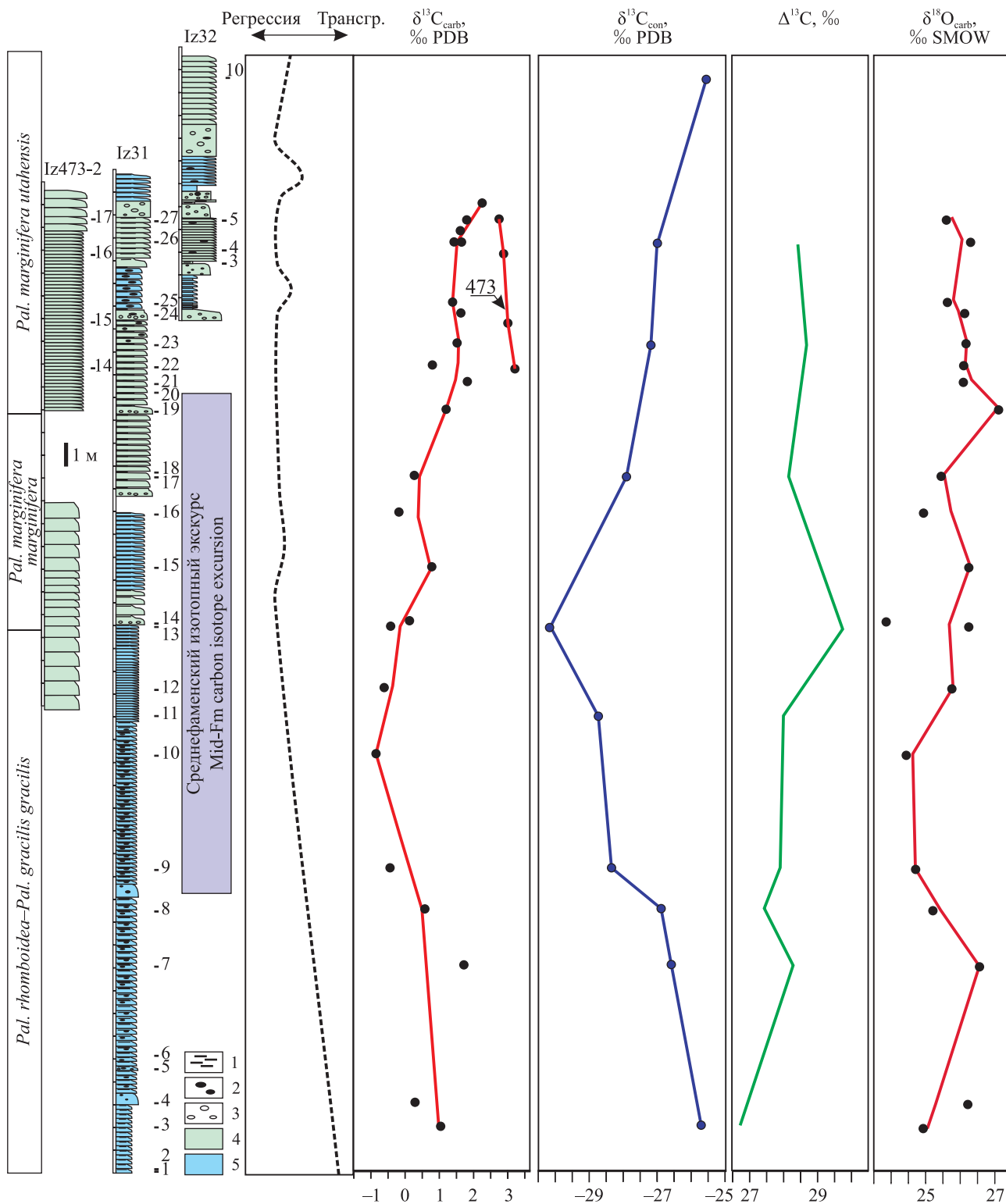


Рис. 6. Литологические колонки и данные по изотопному составу углерода и кислорода карбонатов и углерода конодонтов.

Условные обозначения – см. рис. 2. Графики получены путем сглаживания методом LOESS.

Fig. 6. Lithological logs and data on the isotopic composition of carbon and oxygen in carbonates and carbon in conodonts.

For legend – see Fig. 2. Graphs obtained by smoothing by the LOESS method.

В этом стратиграфическом интервале также оценены вариации изотопного состава углерода конодонтовых элементов группы *Palmatolepis glabra*. Всего были проанализированы конодонтовые элементы из девяти проб (см. рис. 6). Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ уменьшаются от -25.7 до -30.2‰ в интервале от зон *Pal. rhomboidea*–*Pal. gracilis gracilis* до нижней части зоны *Pal. marginifera marginifera*. Постепенное увеличение значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ начинается в средней части зоны *Pal. marginifera marginifera*, а в зоне *Pal. marginifera utahensis* значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ достигают -25.6‰ . В целом $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ изменяется конформно с $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ ($R^2 = 0.63$, $N = 9$, вероятность отсутствия корреляции 0.01). Амплитуда отрицательного отклонения $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ составляет более 4‰.

Разница изотопного состава углерода карбонатов и конодонтовых элементов ($\Delta^{13}\text{C}$), отражающая степень изотопного фракционирования в пелагической экосистеме, демонстрирует возрастание от 26.7 до 29.7‰ в интервале от зоны *Pal. rhomboidea* до нижней части зоны *Pal. marginifera marginifera*, с последующим снижением до 28.4‰ в интервале от средней части зоны *Pal. marginifera marginifera* до зоны *Pal. marginifera utahensis* (см. рис. 6). Таким образом, минимум значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ и максимум $\Delta^{13}\text{C}$ приходятся на пограничный интервал зон *Pal. gracilis gracilis* и *Pal. marginifera marginifera*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотопный состав углерода морских карбонатов контролируется изотопным составом углекислого газа в атмосфере и гидросфере, а также температурой воды за счет фракционирования при формировании растворенного неорганического углерода (Romanek et al., 1992; Yoshioka, 1997). Среди возможных причин отрицательных отклонений $\delta^{13}\text{C}$ (Pisarszowska, Racki, 2020) следует отметить падение уровня моря, увеличивающее масштабы выветривания и поступления изотопно-легкого углерода; высачивание метана с обедненным ^{13}C изотопным составом углерода из залежей газогидратов; выброс больших объемов обедненного ^{13}C углерода вулканическими и/или гидротермальными процессами. Непосредственные проявления субаквальной гидротермальной деятельности известны в конодонтовой зоне *marginifera* (s.l) в батиальных толщах Полярного Урала и Пай-Хоя (Starikova, Kuleshov, 2016), а также на юге Центральной Европы (Racki et al., 2022). Эти проявления отвечают завершению отрицательного экскурса и, по-видимому, не являются непосредственной его причиной. Вероятно, повышенная эмиссия обедненного ^{13}C углерода предшествовала формированию вулканических аппаратов и подводных гидротермальных систем и, судя по незначительному снижению концентрации углекислоты в атмосфере (Foster et al., 2017), не была связана с эндогенной углекислотой. Постепен-

ная регрессия, совпадающая с интервалом изотопной аномалии (рис. 7), является возможным триггером облегчения изотопного состава углерода. Эта регрессия, скорее всего, имеет эвстатическую природу (Haq, Schutter, 2008) и могла вызвать увеличение стока с суши и окисления органического вещества в глобальном масштабе.

Вероятными факторами, влияющими на изотопный состав углерода конодонтовых элементов, являются диета и изотопный состав пищи, а также температура и соленость, контролировавшие скорость метаболизма конодонтов. Данных о существенном влиянии температуры на $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ нет. Отсутствие корреляции ($R^2 = 0.03$, $N = 158$ по данным для позднего девона – раннего карбона (Журавлев, 2022)) между значениями $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ вмещающей породы свидетельствует о слабом влиянии температуры и/или солености на изотопный состав углерода конодонтовых элементов. Таким образом, изотопный состав рациона ($\delta^{13}\text{C}$ фитопланктона) может рассматриваться как основной фактор, контролировавший значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{con}}$ в рассматриваемом временном интервале (Zhuravlev, 2020). В свою очередь, $\delta^{13}\text{C}$ фитопланктона определялось изотопным составом углекислого газа и интенсивностью фракционирования изотопов углерода при фотосинтезе (Hayes et al., 1999). Эта интенсивность зависит от скорости роста фитопланктона (контролируется доступностью питательных веществ) и содержания углекислого газа в воде (Yoshioka, 1997).

Совпадение отрицательных экскурсов по углероду карбонатов и конодонтов ($R^2 = 0.63$, $N = 9$, вероятность отсутствия корреляции 0.01) позволяет предположить их общую причину. Такой причиной может быть облегчение изотопного состава неорганического углерода в Мировом океане, которое отразилось на изотопном составе как карбонатов, так и органического вещества.

Более информативной при интерпретации изотопной аномалии представляется разница между изотопным составом углерода карбонатов и конодонтов ($\Delta^{13}\text{C}$). Данная величина контролируется продуктивностью фитопланктона, содержанием углекислоты и в меньшей степени температурой воды (Hayes et al., 1999; Hartke et al., 2021; Журавлев, 2022). Наблюдаемое в конце фазы *Pal. gracilis gracilis* некоторое повышение разницы между изотопным составом углерода карбонатов и конодонтов может быть обусловлено снижением скорости роста фитопланктона в сочетании с относительно высоким содержанием углекислоты в гидросфере. По данным (Foster et al., 2017), рубеж раннего и среднего фамена характеризовался относительно высоким содержанием углекислоты в атмосфере (800–840 г/т) (см. рис. 7). Такие значения в сочетании с понижением эффективной скорости роста фитопланктона (см. рис. 7) могли обеспечить наблюдаемые вариации $\Delta^{13}\text{C}$.

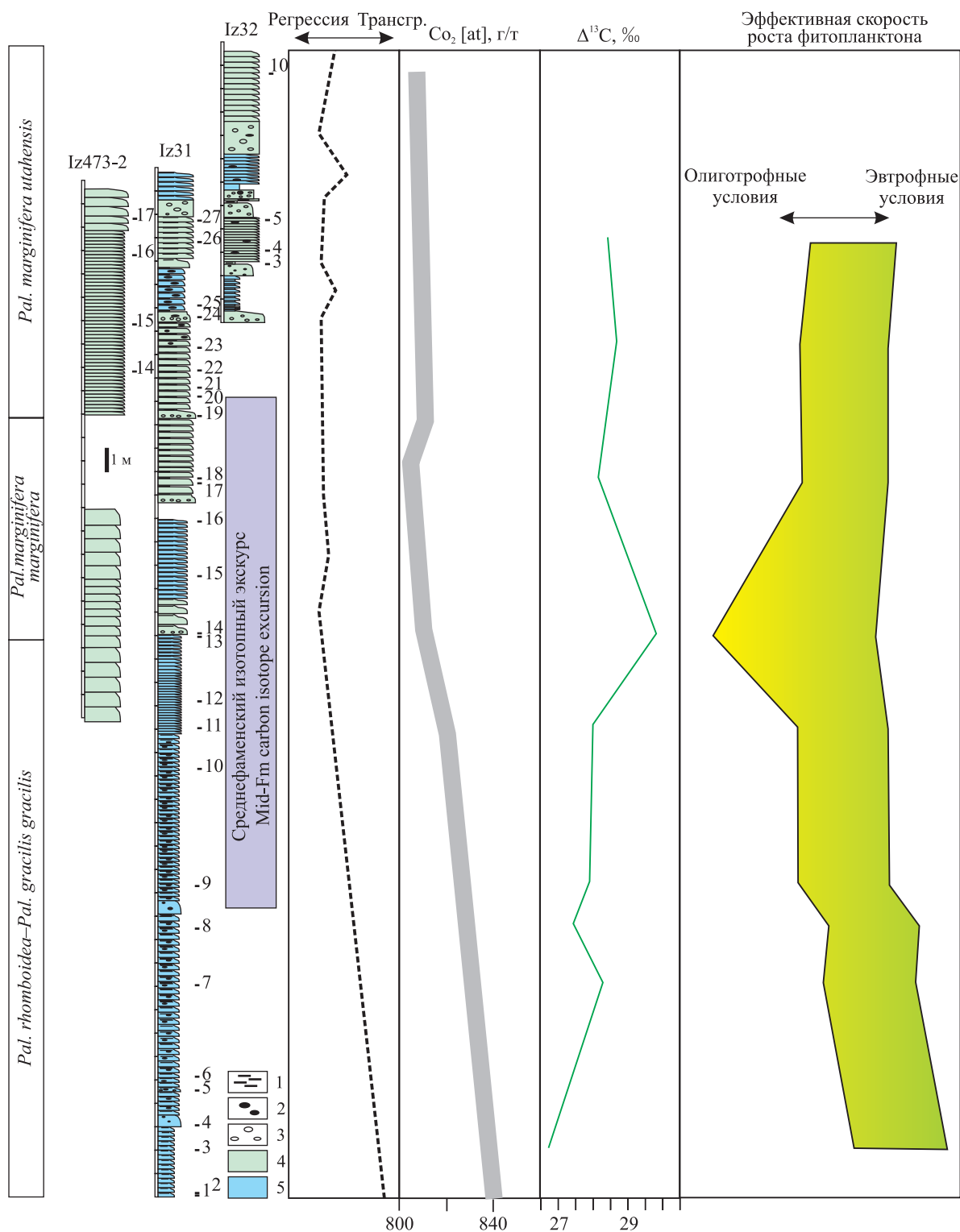


Рис. 7. Реконструкция динамики первичной биопродуктивности (с использованием модели (Журавлев, 2022)) и содержания углекислоты в атмосфере (Foster et al., 2017) в интервале изотопной аномалии в разрезе на р. Изъяю.

Условные обозначения – см. рис. 2.

Fig. 7. Reconstruction of the dynamics of primary bioproductivity (using the model (Zhuravlev, 2022)) and carbon dioxide content in the atmosphere (Foster et al., 2017) in the interval of isotope anomaly in the Izyayu River section.

For legend – see Fig. 2.

Интервал от зоны *Palmatolepis rhomboidea* до зоны *Palmatolepis marginifera utahensis* соответствует фаменскому максимуму разнообразия конодонтов (Журавлев, 2019), что косвенно подтверждает гипотезу о существовании в это время сложной пелагической пищевой сети. Это не противоречит предположению о снижении первичной продуктивности как одной из причин снижения значений $\delta^{13}\text{C}$. Сокращение пищевой базы может стимулировать микроэволюцию консументов и привести к повышению видового разнообразия.

Отрицательный экскурс изотопного состава углерода на рубеже раннего и среднего фамена (фазы *Pal. gracilis gracilis* и *Pal. marginifera marginifera*) зафиксирован в настоящее время в различных, палеогеографически удаленных друг от друга, регионах: Австралии (George et al., 2014), Северной Америке (Saltzman, 2005), Европе (Buggisch, Joachimski, 2006; Girard et al., 2017) и Южном Китае (Zhang et al., 2019). Это позволяет предполагать глобальные причины данного экскурса. К таковым можно отнести вероятное повышение поступления изотопно-легкого углерода в морские бассейны за счет увеличения объемов выветривания, терригенного стока и окисления органического вещества при эвстатической регрессии, относительно высокое содержание углекислоты в атмосфере и возможное снижение масштабов захоронения органического вещества.

Различия в амплитуде изотопной аномалии, достигающие 1.5‰ (от менее 1‰ в Австралии (George et al., 2014) до 2.5‰ в Северной Америке (Saltzman, 2005) и в рассматриваемом разрезе), могут быть обусловлены такими локальными условиями, как температура воды, интенсивность терригенного стока и вариации биопродуктивности. В частности, на материале из изученных разрезов на р. Изъю реконструировано некоторое снижение первичной биопродуктивности в интервале изотопной аномалии. Пространственные масштабы этого явления оценить пока затруднительно из-за отсутствия подобных данных по другим разрезам и регионам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На рубеже нижнего и среднего фамена в интервале конодонтовых зон *Pal. gracilis gracilis*–*Pal. marginifera marginifera* на юге поднятия Чернышева установлена отрицательная изотопная аномалия углерода с амплитудой 2.5‰ по углероду карбонатов и 4‰ по углероду конодонтов. Она сопоставляется с глобальным понижением значений $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ в конце раннего–начале среднего фамена. Вероятные причины ее возникновения заключаются в повышенном поступлении изотопно-легкого углерода в морские бассейны из-за увеличения масштабов выветривания и усиления терригенного стока, а также в снижении первичной биопродуктивности

и, возможно, масштабов захоронения органического вещества.

Благодарности

Авторы выражают благодарность рецензентам за конструктивные замечания, способствовавшие улучшению статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Журавлев А.В. (2019) Динамика таксономического разнообразия конодонтов в позднем девоне–раннем карбоне (фаменский–серпуховский века). *Литосфера*, **19**(1), 81–91. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-1-81-91>
- Журавлев А.В. (2022) Численное моделирование первичной биопродуктивности пелагических экосистем палеозоя. *Вестн. геонаук*, **8**(332), 38–43. <https://doi.org/10.19110/geov.2022.8.4>
- Журавлев А.В., Вевель Я.А. (2021) Строение разреза изъюской свиты (верхний девон–нижний карбон) в типовой местности – южной части поднятия Чернышева. *Литосфера*, **21**(4), 546–559. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-4-546-559>
- Тимонин Н.И. (1975) Тектоника гряды Чернышева (Северное Приуралье). Л.: Наука, 130 с.
- Buggisch W., Joachimski M.M. (2006) Carbon isotope stratigraphy of the Devonian of Central and Southern Europe. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **240**, 68–88.
- Foster G., Royer D., Lunt D. (2017) Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. *Nat. Commun.*, **8**, 14845. <https://doi.org/10.1038/ncomms14845>
- George A.D., Chow N., Trinajstić K.M. (2014) Oxidic facies and the Late Devonian mass extinction, Canning Basin, Australia. *Geology*, **42**, 327–330.
- Girard C., Cornée J.-J., Charruault A.-L., Corradini C., Weyer D., Bartsch K., Joachimski M., Feist R. (2017) Conodont biostratigraphy and palaeoenvironmental trends during the Famennian (Late Devonian) in the Thuringian Buschteich section (Germany). *Newslett. Stratigr.*, **50**, 71–89.
- Haq B.U., Schutter S.R. (2008) A chronology of Paleozoic sea-level changes. *Science*, **322**(5898), 64–68. <https://doi.org/10.1126/science.1161648>
- Hartke E.R., Bradley D., Cramer B.D., Calner M., Melchin M.J., Barnett B.A., Oborny S.C., Bancroft A.M. (2021) Decoupling $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ at the onset of the Ireviken Carbon Isotope Excursion: $\Delta^{13}\text{C}$ and organic carbon burial (f_{org}) during a Silurian oceanic anoxic event. *Global Planet. Change*, **196**, 103373. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103373>
- Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J. (1999) The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chem. Geol.*, **161**, 103–125. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00083-2)
- Isaacson P.E., Díaz-Martínez E., Grader G.W., Kalvoda J., Babek O., Devuyst F.X. (2008) Late Devonian–earliest Mississippian glaciation in Gondwanaland and its biogeographic consequences. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **260**, 1–12.

- tol., *Palaeoecol.*, **268**, 126-142.
- Kaiser S.I., Steuber T., Becker R.T. (2008) Environmental change during the Late Famennian and Early Tournaisian (Late Devonian – Early Carboniferous) – implications from stable isotopes and conodont biofacies in southern Europe. *Geol. J. Spec. Iss.*, **43**(2-3) – Carboniferous platforms and basins. (Ed. by M. Aretz, H.G. Herbig, I.D. Somerville), 241-260.
- Kaiser S.I., Steuber T., Becker R.T., Joachimski M.M. (2006) Geochemical evidence for major environmental change at the Devonian–Carboniferous boundary in the Carnic Alps and the Rhenish Massif. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **240**, 146-160.
- Pisarszowska A., Racki G. (2020) Comparative carbon isotope chemostratigraphy of major Late Devonian biotic crises. *Stratigr. Timesc.*, **5**, 387-466. <https://doi.org/10.1016/bs.sats.2020.08.001>
- Qie W., Wang X.-D., Zhang X., Ji W., Grossman E.L., Huang X., Liu J., Luo G. (2016) Latest Devonian to earliest Carboniferous conodont and carbon isotope stratigraphy of a shallow-water sequence in South China. *Geol. J.*, **51**, 915-935.
- Racki G., Mazur S., Narkiewicz K., Pisarszowska A., Bardziński W., Kołtonik K., Szymanowski D., Filipiak P., Kremer B. (2022) A waning Saxothuringian Ocean evidenced in the Famennian tephra-bearing siliceous succession of the Bardo Unit (Central Sudetes, SW Poland). *GSA Bull.*, **134**(9-10), 2373-2398. <https://doi.org/10.1130/B35971.1>
- Romanek C.S., Grossman E.L., Morse J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**(1), 419-430. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90142-6)
- Saltzman M.R. (2005) Phosphorus, nitrogen, and the redox evolution of the Paleozoic oceans. *Geology*, **33**(7), 573-576. <https://doi.org/10.1130/G21535.1>
- Saltzman M.R., Thomas E. (2012) Carbon isotope stratigraphy. *The Geologic Time Scale 2012*. (Ed. by F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M. Schmitz, G. Ogg). Amsterdam: Elsevier, 207-232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00011-1>
- Schlager W., Reijmer J.J.G., Droxler A. (1994) Highstand shedding of carbonate platforms. *J. Sediment. Res.*, **64**(3), 270-281. <https://doi.org/10.1306/D4267FAA-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Scotese C.R., Song H., Mills B.J.W., van der Meer D.G. (2021) Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years. *Earth-Sci. Rev.*, **215**, 103503. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103503>
- Sisma-Ventura G., Tütken T., Peters S.T.M., Bialik O.M., Zohar I., Pack A. (2019) Past aquatic environments in the Levant inferred from stable isotope compositions of carbonate and phosphate in fish teeth. *PLoS ONE*, **14**(7), e0220390. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0220390>
- Spalletta C., Perri M.C., Over D.J., Corradini C. (2017) Famennian (Upper Devonian) conodont zonation: revised global standard. *Bull. Geosci.*, **92**(1), 31-57. <https://doi.org/10.3140/bull.geosci.1623>
- Starikova E.V., Kuleshov V.N. (2016) Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and genesis of carbonates from the Famennian manganiferous formation of Pai-Khoi. *Lithol. Miner. Res.*, **51**, 195-213.
- Vennemann T.W., Hegner E., Cliff G., Benz G.W. (2001) Isotopic composition of recent shark teeth as a proxy for environmental conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1583-1599.
- Yoshioka T. (1997) Phytoplanktonic carbon isotope fractionation: equations accounting for CO_2 -concentrating mechanisms. *J. Plankton Res.*, **19**(10), 1455-1476.
- Zhang X., Joachimski M.M., Over D.J., Ma K., Huang C., Gong Y. (2019) Late Devonian carbon isotope chemostratigraphy: A new record from the offshore facies of South China. *Global Planet. Change*, **182**, 103024. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103024>
- Zhuravlev A.V. (2020) Trophic position of some Late Devonian–Carboniferous (Mississippian) conodonts revealed on carbon organic matter isotope signatures: a case study of the East European basin. *Geodiversitas*, **42**(24), 443-453. <https://doi.org/10.5252/geodiversitas2020v42a24>
- Zhuravlev A.V., Plotitsyn A.N., Gruzdev D.A., Smoleva I.V. (2020) Carbon isotope stratigraphy of the Tournaisian (Lower Mississippian) successions of NE Europe. *Stratigr. Timesc.*, **5**, 467-527. <https://doi.org/10.1016/bs.sats.2020.08.007>
- Ziegler W., Sandberg C.A. (1990) The Late Devonian standard conodont zonation. *Courier Forschungs Institute Senckenberg*, (121), 115 p.

REFERENCES

- Buggisch W., Joachimski M.M. (2006) Carbon isotope stratigraphy of the Devonian of Central and Southern Europe. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **240**, 68-88.
- Foster G., Royer D., Lunt D. (2017) Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years. *Nat. Commun.*, **8**, 14845. <https://doi.org/10.1038/ncomms14845>
- George A.D., Chow N., Trinajstić K.M. (2014) Oxidic facies and the Late Devonian mass extinction, Canning Basin, Australia. *Geology*, **42**, 327-330.
- Girard C., Cornée J.-J., Charruault A.-L., Corradini C., Weyer D., Bartsch K., Joachimski M., Feist R. (2017) Conodont biostratigraphy and palaeoenvironmental trends during the Famennian (Late Devonian) in the Thuringian Buschteich section (Germany). *Newslett. Stratigr.*, **50**, 71-89.
- Haq B.U., Schutter S.R. (2008) A chronology of Paleozoic sea-level changes. *Science*, **322**(5898), 64-68. <https://doi.org/10.1126/science.1161648>
- Hartke E.R., Bradley D., Cramer B.D., Calner M., Melchin M.J., Barnett B.A., Oborny S.C., Bancroft A.M. (2021) Decoupling $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ at the onset of the Ireviken Carbon Isotope Excursion: $\Delta^{13}\text{C}$ and organic carbon burial (f_{org}) during a Silurian oceanic anoxic event. *Global Planet. Change*, **196**, 103373. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2020.103373>
- Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J. (1999) The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chem. Geol.*, **161**, 103-125. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00083-2)
- Isaacson P.E., Diaz-Martínez E., Grader G.W., Kalvoda J., Babek O., Devuyt F.X. (2008) Late Devonian–earliest Mississippian glaciation in Gondwanaland and its biogeographic consequences. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol.,*

- tol., *Palaeoecol.*, **268**, 126-142.
- Kaiser S.I., Steuber T., Becker R.T. (2008) Environmental change during the Late Famennian and Early Tournaisian (Late Devonian – Early Carboniferous) – implications from stable isotopes and conodont biofacies in southern Europe. *Geol. J. Spec. Iss.*, **43**(2-3) – Carboniferous platforms and basins. (Ed. by M. Aretz, H.G. Herbig, I.D. Somerville), 241-260.
- Kaiser S.I., Steuber T., Becker R.T., Joachimski M.M. (2006) Geochemical evidence for major environmental change at the Devonian–Carboniferous boundary in the Carnic Alps and the Rhenish Massif. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **240**, 146-160.
- Pisarzowska A., Racki G. (2020) Comparative carbon isotope chemostratigraphy of major Late Devonian biotic crises. *Stratigr. Timesc.*, **5**, 387-466. <https://doi.org/10.1016/bs.sats.2020.08.001>
- Qie W., Wang X.-D., Zhang X., Ji W., Grossman E.L., Huang X., Liu J., Luo G. (2016) Latest Devonian to earliest Carboniferous conodont and carbon isotope stratigraphy of a shallow-water sequence in South China. *Geol. J.*, **51**, 915-935.
- Racki G., Mazur S., Narkiewicz K., Pisarzowska A., Bardziński W., Kołtonik K., Szymanowski D., Filipiak P., Kremer B. (2022) A waning Saxothuringian Ocean evidenced in the Famennian tephra-bearing siliceous succession of the Bardo Unit (Central Sudetes, SW Poland). *GSA Bull.*, **134**(9-10), 2373-2398. <https://doi.org/10.1130/B35971.1>
- Romanek C.S., Grossman E.L., Morse J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**(1), 419-430. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90142-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90142-6)
- Saltzman M.R. (2005) Phosphorus, nitrogen, and the redox evolution of the Paleozoic oceans. *Geology*, **33**(7), 573-576. <https://doi.org/10.1130/G21535.1>
- Saltzman M.R., Thomas E. (2012) Carbon isotope stratigraphy. *The Geologic Time Scale 2012*. (Ed. by F.M. Gradstein, J.G. Ogg, M. Schmitz, G. Ogg). Amsterdam, Elsevier, 207-232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00011-1>
- Schlager W., Reijmer J.J.G., Droxler A. (1994) Highstand shedding of carbonate platforms. *J. Sediment. Res.*, **64**(3), 270-281. <https://doi.org/10.1306/D4267FAA-2B26-11D7-8648000102C1865D>
- Scotese C.R., Song H., Mills B.J.W., van der Meer D.G. (2021) Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years. *Earth-Sci. Rev.*, **215**, 103503. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103503>
- Sisma-Ventura G., Tütken T., Peters S.T.M., Bialik O.M., Zohar I., Pack A. (2019) Past aquatic environments in the Levant inferred from stable isotope compositions of carbonate and phosphate in fish teeth. *PLoS ONE*, **14**(7), e0220390. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0220390>
- Spalletta C., Perri M.C., Over D.J., Corradini C. (2017) Famennian (Upper Devonian) conodont zonation: revised global standard. *Bull. Geosci.*, **92**(1), 31-57. <https://doi.org/10.3140/bull.geosci.1623>
- Starikova E.V., Kuleshov V.N. (2016) Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and genesis of carbonates from the Famennian manganiferous formation of Pai-Khoi. *Lithol. Miner. Res.*, **51**, 195-213.
- Timonin N.I. (1975) Tectonics of the Chernyshev Swell (Northern Urals). Leningrad, Nauka Publ., 130 p. (In Russ.)
- Vennemann T.W., Hegner E., Cliff G., Benz G.W. (2001) Isotopic composition of recent shark teeth as a proxy for environmental conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1583-1599.
- Yoshioka T. (1997) Phytoplanktonic carbon isotope fractionation: equations accounting for CO_2 -concentrating mechanisms. *J. Plankton Res.*, **19**(10), 1455-1476.
- Zhang X., Joachimski M.M., Over D.J., Ma K., Huang C., Gong Y. (2019) Late Devonian carbon isotope chemostratigraphy: A new record from the offshore facies of South China. *Global Planet. Change*, **182**, 103024. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2019.103024>
- Zhuravlev A.V. (2019) Dynamics of the conodont diversity in the Late Devonian–Early Carboniferous (Famennian–Serpukhovian). *Lithosphere (Russia)*, **19**(1), 81-91. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-1-81-91>
- Zhuravlev A.V. (2020) Trophic position of some Late Devonian–Carboniferous (Mississippian) conodonts revealed on carbon organic matter isotope signatures: a case study of the East European basin. *Geodiversitas*, **42**(24), 443-453. <https://doi.org/10.5252/geodiversitas2020v42a24>
- Zhuravlev A.V. (2022) Numerical modelling of primary bioproductivity of the Palaeozoic pelagic ecosystems. *Vestnik of Geosciences*, **8**(332), 38-43. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/geov.2022.8.4>
- Zhuravlev A.V., Plotitsyn A.N., Gruzdev D.A., Smoleva I.V. (2020) Carbon isotope stratigraphy of the Tournaisian (Lower Mississippian) successions of NE Europe. *Stratigr. Timesc.*, **5**, 467-527. <https://doi.org/10.1016/bs.sats.2020.08.007>
- Zhuravlev A.V., Vevel' Ya.A. (2021) Sequence composition of the Izyayu Formation (Upper Devonian–Lower Carboniferous) in the type area – the south of Tchernyshev Uplift. *Lithosphere (Russia)*, **21**(4), 546-559. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2021-21-4-546-559>
- Ziegler W., Sandberg C.A. (1990) The Late Devonian standard conodont zonation. *Courier Forschungs Institute Senckenberg*, (121), 115 p.

УДК 551.217.1(477.75)

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-179-196

Геология, морфология и минералогия сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек на поверхности лав Тессельского палеовулкана (южный берег Крыма)

В. И. Лысенко¹, В. А. Котляров², Т. В. Михайличенко³

¹Филиал Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 299009, г. Севастополь, ул. Героев Севастополя, 7, e-mail: niagara_sev@mail.ru

²Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, 456317, г. Миасс, e-mail: kotlyarov@mineralogy.ru

³Федеральный исследовательский центр “Морской гидрофизический институт РАН”, 299011, г. Севастополь, ул. Капитанская, 2, e-mail: mhi.tamara@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022 г., принята к печати 03.02.2023 г.

Объект исследования. Сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки на поверхности лав Тессельского палеовулкана. **Материалом** исследования стали постройки, найденные при проведении детальных геологических работ. **Методы.** Петрографические шлифы изучены под микроскопом Olympus Bx5. Исследование карбонатов и сульфидов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа PZMMA-202M. **Результаты.** Впервые выполнено описание контактов построек с лавами и вмещающими их алевритами и аржиллитами. Постройки имеют трубчатую и плоскую форму. По минеральному составу в них можно выделить три зоны: центральную, боковую и зону бактериального обрастания. В средней части центральной зоны находится флюидный канал, а в нем присутствуют включения кристаллов и сростков кварца, барита, накрита, галенита, халькопирита, пирротина, сфалерита, пирита, раковины крупной фауны, пепловый и туфовый материал. Сферолиты и микротрубчатые образования карбоната свидетельствуют об участии сообществ бактерий и архей в создании построек. Результаты исследования карбонатов и сульфидов подтвердили использование прокариотами глубинных флюидов. **Заключение.** Главная роль в образовании сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек принадлежит сообществу прокариот и поступлению флюидов из недр. Внешняя морфология, наличие минералогической зональности, флюидного канала, нефтепродуктов и оазисов жизни с крупной фауной указывают на то, что у них были условия образования, как у сульфидно-карбонатных курильщиков вулкана Пийпа. Некоторые различия в минеральном составе связаны с разными глубинами морского дна и флюидами их формирования.

Ключевые слова: палеофлюиды, лавы, археи, бактерии, сульфиды, карбонаты, Тессельский палеовулкан, сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0555-2021-0003 “Оперативная океанология”

Geology, morphology and mineralogy of sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures on the surface of Tessel paleovolcano lava (south coast of Crimea)

Vitaliy I. Lysenko¹, Vasilii A. Kotlyarov², Tamara V. Mihaylichenko³

¹Lomonosov Moscow State University, the branch in Sevastopol Russian, 7 Heroes of Sevastopol st., Sevastopol 299009, Russia, e-mail: niagara_sev@mail.ru

²South Ural Federal Scientific Center for Mineralogy and Geoecology of the UB RAS, Miass 456317, Russia, e-mail: kotlyarov@mineralogy.ru

³Federal Research Center Marine Hydrophysical Institute of RAS, 2 Kapitanskaya st., Sevastopol 299011, Russia, e-mail: mhi.tamara@yandex.ru

Received 29.12.2022, accepted 03.02.2023

Для цитирования: Лысенко В.И., Котляров В.А., Михайличенко Т.В. (2023) Геология, морфология и минералогия сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек на поверхности лав Тессельского палеовулкана (южный берег Крыма). *Литосфера*, 23(2), 179–196. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-179-196>

For citation: Lysenko V.I., Kotlyarov V.A., Mihaylichenko T.V. (2023) Geology, morphology and mineralogy of sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures on the surface of Tessel paleovolcano lava (south coast of Crimea). *Lithosphere (Russia)*, 23(2), 179–196. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-179-196>

© В.И. Лысенко, В.А. Котляров, Т.В. Михайличенко, 2023

Research subject. Sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures on the surface of Tessel paleovolcano lava. **Materials and methods.** The structures under study were found during detailed geological works. Petrographic thin sections were studied using an Olympus Bx5 microscope. Carbonate and sulfide samples were examined using an RZMMA-202M scanning electron microscope. **Results.** For the first time, the contacts of the studied structures with their enclosing siltstones and mudstones were described. The structures are of tubular and flat shapes. In terms of mineral composition, the structures exhibit three zones: central, lateral and that of bacterial overgrowth. The middle part of the central zone features a fluid channel with inclusions of quartz, barite, nakrite, galena, chalcopyrite, pyrrhotite, sphalerite, pyrite, shells of large fauna, ash and tuff material. Spherulites and microtubular carbonate formations testify to the participation of bacterial and archaean communities in the construction process. The study of carbonates and sulfides confirmed the use of deep fluids by prokaryotes. **Conclusion.** The main role in the formation of the sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures under study belonged to the community of prokaryotes and fluids from the depths. The external morphology of the studied structures along with the presence of mineralogical zonality, a fluid channel, oil products, and oases of life with a large fauna indicate the similarity of their formation conditions to those of sulfide-carbonate smokers of the Piip volcano. Some differences in the mineral composition are associated with different depths and fluids of their formation.

Keywords: paleofluids, lava, archaea, carbonate, bacteria, sulfides, Tessel Paleovolcano, sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial edifices

Funding information

The work was carried out within the framework of the state assignment on the topic No. 0555-2021-0003 "Operational Oceanology"

Acknowledgements

The authors are grateful to V.V. Maslennikov, Professor and Corresponding Member RAS, for his advice and assistance in the study of the breeds and the definition of the fauna.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ученые большое внимание уделяют исследованиям процессов гидротермальной деятельности в рифтовых зонах океанов и на поверхностях подводных вулканов (Corliss et al., 1979; Богданов и др., 2006). Особенно исследователей интересуют выходы флюидов, где встречаются сульфидные и карбонатные постройки. В их создании принимают участие сообщества архей и бактерий (Baross, Deming, 1983; Fouquet, Juniper, 1988). С помощью реакций хемосинтеза они перерабатывают метан, сероводород и другие флюиды в сульфаты, карбонаты, сульфиды и органическое вещество (Corliss et al., 1979; Verati et al., 1999). Довольно часто наблюдаются существенные различия в минеральном составе и внешней форме рядом расположенных построек. Эти различия связаны с различным составом флюидов и физико-географическими условиями формирования построек (Богданов и др., 2006).

На территории России разнообразные формы гипс-ангидритовых, барит-карбонатных и пирит-карбонатных гидротермальных построек в ассоциации с бактериальными матами обнаружены на поверхности андезидацитов подводного вулкана Пийпа в Беринговом море с помощью ГОА "Мир" (Богданова и др., 1989). Разнообразие форм и минералогии объясняется вариациями состава и температурного режима формирующих их мерцающих газогидротермальных флюидов (Torokhov, Taran, 1994).

Постройки на вулкане Пийпа, особенно карбонатные, являются интересными объектами для исследования. Они единственные аналоги "курильщиков" на территории России (Полоник, 2018). Их изучение (взятие проб) осложняют значительные глубины Берингового моря и высокая твердость материала. В настоящее время значительная часть информации о постройках получена путем оптических наблюдений с подводных аппаратов.

Палеопостройки различной формы и минерального состава были обнаружены на поверхности эффузивных пород Тессельского осадочно-вулканогенного комплекса андезитов верхнего триаса (Лысенко, 2019). С "холодным" диффузионным просачиванием углеводородных палеофлюидов связано формирование плоских форм бактериального карбонатного обрастания на банке брахиопод (Лысенко и др., 2022). "Жильные" кварц-сульфид-карбонатные и карбонат-кварц-сульфидные гидротермально-бактериальные образования встречаются на поверхности толщи, образованной переслаиванием лавобрекчий, кластолав и ксенолавобрекчий. С участием флюидов лав, имеющих, вероятно, высокую температуру, шло формирование сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек. Исследованию таких построек посвящена данная статья.

Цель статьи – показать особенности генезиса и палеогеографических условий образования изученных нами сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Обнажения пород Тессельского палеовулкана находятся на южном склоне Главной гряды Крымских гор между мысом Сарыч и санаторием Тессели (44°23'34"–44°23'56" с.ш., 33°45'21"–33°47'02" в.д.). Выходы вулканических пород наблюдаются в интервале абсолютных отметок от 140 до 450 м (рис. 1). Детальное геологическое картирование выполнено на площади около 2 км². При исследовании выходов эффузивных пород особое внимание уделялось положению сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек и их контактов с вмещающей толщей. В ходе работ собрана богатая коллекция фрагментов построек. Этот материал использовался для изго-

товления полированных спилов, шлифов и аншлифов, которые изучались под микроскопом Olympus Bx5 с фотокамерой Olympus DP 12 в ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН г. Миасс.

Исследование карбонатов и сульфидов построек выполнено с помощью растрового электронного микроскопа PZMMA-202M, снабженного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром LZ-5 и Si Li детектором с разрешением 140 эВ. При проведении количественного анализа применялось ускоряющее напряжение 20 или 30 кВ при токе зонда от 4 до 6 нА. При этом использовались стандарты чистых металлов (MICRO-ANALYSIS CONSULTANTWS LT, LTD, X-RAY MICROPROBE STANDARDS, REGISTERED STSNDARD NUMBER 1362) или синтетических (природных) минера-

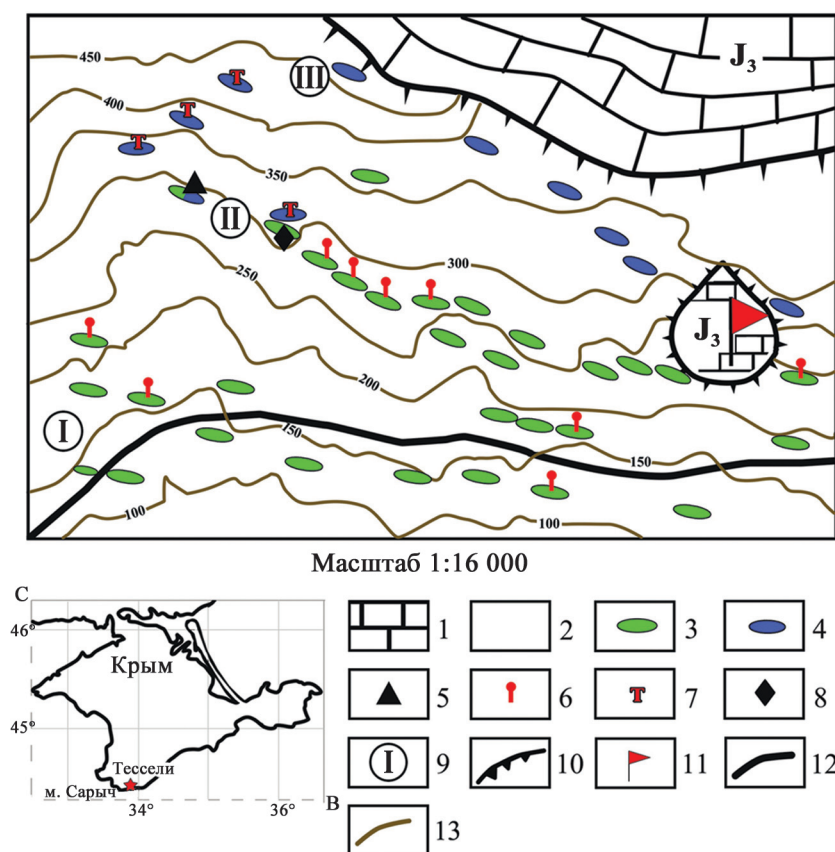


Рис. 1. Схема расположения выходов эффузивных пород Тессельского палеовулкана.

1 – мраморовидные известняки (J_3); 2 – алевролиты и аргиллиты таврической свиты (T_3-J_1); 3 – палеопотоки лав андезитов; 4 – эффузивная толща; 5 – банка брахиопод; 6 – сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки на поверхности лав; 7 – плоские гидротермально-бактериальные постройки; 8 – массив Рыжий; 9 – зоны выходов эффузивных пород (I – южная, II – центральная, III – северная); 10 – обрывы известняков Главной гряды; 11 – скала Парус; 12 – трасса Ялта–Севастополь; 13 – изолинии рельефа.

Fig. 1. Scheme of outcrops of effusive rocks of the Tessel paleovolcano.

1 – marble-like limestones (J_3); 2 – siltstones and mudstones of the Taurida Formation (T_3-J_1); 3 – paleoflows of andesitic lavas; 4 – effusive stratum; 5 – jar of brachiopods; 6 – sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures on the surface of lavas; 7 – flat hydrothermal-bacterial structures; 8 – Red massif; 9 – zones of outcrops of effusive rocks (I – southern, II – central, III – northern); 10 – limestone cliffs of the Main Ridge; 11 – Sail rock; 12 – highway Yalta-Sevastopol; 13 – isolines of the relief.

лов (ASTIMEX SCIENTIFIC LIMITED, MINM25-53, Mineral Mount Serial N0:01-044). Исследования на электронных микроскопах выполнялись в лабораториях ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН г. Миасса и Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Для изучения распределения углеводов в карбонатах построек последние растворялись в азотной кислоте. Для исследования зональности пиритов поверхность аншлифов протравливалась в азотной кислоте в течение 3 мин. После сушки материал просматривался на микроскопе Olympus Bx5 с фотокамерой Olympus DP 12.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПАЛЕОПОТОКОВ ЛАВ

Выходы пород Тессельского осадочно-вулканогенного комплекса андезитов верхнего триаса – самые западные проявления вулканизма в южной зоне Крымских гор. Они встречаются на южном склоне Главной гряды Крымских гор в терригенной толще пород таврической серии (см. рис. 1). Обнажения эффузивных пород Тессельского палеовулкана представлены отдельными скальными выходами, которые приурочены к трем прерывистым зонам: южной, центральной и северной (см. рис. 1). Такое нахождение в их разрезах связано с несколькими стадиями деятельности палеовулкана. Между извержениями существовал некоторый перерыв (рис. 2). На первых этапах происходило в основном излияние лав, а на последнем – формирование толщи эффузивных пород за счет эксплозивных извержений в подводных условиях. Самая молодая эффузивная толща представлена породами кластолаво-вой, ксенолавокластической, гиалокластической, ксенотейфroidной и гидротермальной фаций (Лысенко, 2019).

Сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки приурочены к поверхности лав андезитового состава в центральной и южной зонах (см. рис. 1). В южной зоне находки единичны, многочисленные постройки встречаются в средней части центральной зоны.

Выходы лав имеют пластообразную или куполообразную форму (рис. 3а). По морфологии они имеют некоторое сходство с силлами или субвулканическими телами в северной части Горного Крыма (Лебединский, 1962). В отличие от силлов палеопотоки лав формировались на дне океана Тетис одновременно с терригенной толщей пород таврической серии. На это указывают резкие и неровные субсогласные и несогласные контакты лав с вмещающей толщей алевролитов и аргиллитов. Между лавами и аргиллитами находится “рубашка” карбоната миллиметровой мощности, формирование которой происходило при остывании палеопотока (Лысенко, 2019). Вблизи контактов от-

сутствуют следы воздействия высоких температур на вмещающие породы и образования в них роговиков. В зоне соприкосновения пород таврической серии с лавами отмечаются микролинзы алевролитовых тейфroidов. На поверхности лав в некоторых местах наблюдаются следы процессов десквамации и формирования гиалокластитов (Лысенко, 2019). Во фронтальных частях палеопотоков локализуются пепериты, глыбовые лавокластиты и имеется минералогическая дифференциация пород от риодацитов до андезитов (Лысенко, 2019).

СУЛЬФИДНО-КАРБОНАТНЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-БАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОСТРОЙКИ

Нахождение в геологическом разрезе и морфологические особенности

В центральной зоне сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки наблюдаются в аргиллитах с прослоями алевролитов, которые перекрывают палеопотоки лав (см. рис. 1). Обычно их находки встречаются в терригенной толще пород таврической серии, а на поверхности лав фрагменты построек смыты современными делювиальными процессами поверхностных водотоков. По внешнему виду выходы построек в алевролитах и аргиллитах напоминают “конкреции” (рис. 3б, в). В некоторых местах на 1 м² насчитывается до восьми точек с подобными образованиями (см. рис. 3б). Из-за неровной поверхности лав и смятия аргиллитов сложно проследить условия залегания построек (см. рис. 3в). В процессе горных работ установлено, что с глубиной они часто увеличивают размеры и срastaются в одно строение сложной морфологии (рис. 3г).

Постройки преимущественно росли перпендикулярно к поверхности лав и слоистости вмещающей толщи. Основные их разновидности имеют вид вертикальных или слабоизогнутых труб длиной до 80 см и диаметром до 20 см (рис. 4а). На боковой поверхности трубчатых тел имеются наросты “паразитических” конусов с отводом в боковое пространство. В таких местах диаметр цилиндрической постройки увеличивается, а затем уменьшается до первоначальных размеров. Утолщения часто имеют эллипсоидную форму с наличием на верхних плоскостях конусовидных микрократеров. При извлечении построек из вмещающих пород таврической серии они распадаются на отдельные блоки шаровидной, амфоровидной, эллипсоидной, конусовидной, а чаще цилиндрической формы. Верхние конусообразные формы построек имеют сходство с современными гидротермальными шпильями (рис. 4б), которые получили название “диффузоры” (Fouquet et al., 1993; Масленников, 1999). Встречаются фрагменты труб, на поверхнос-

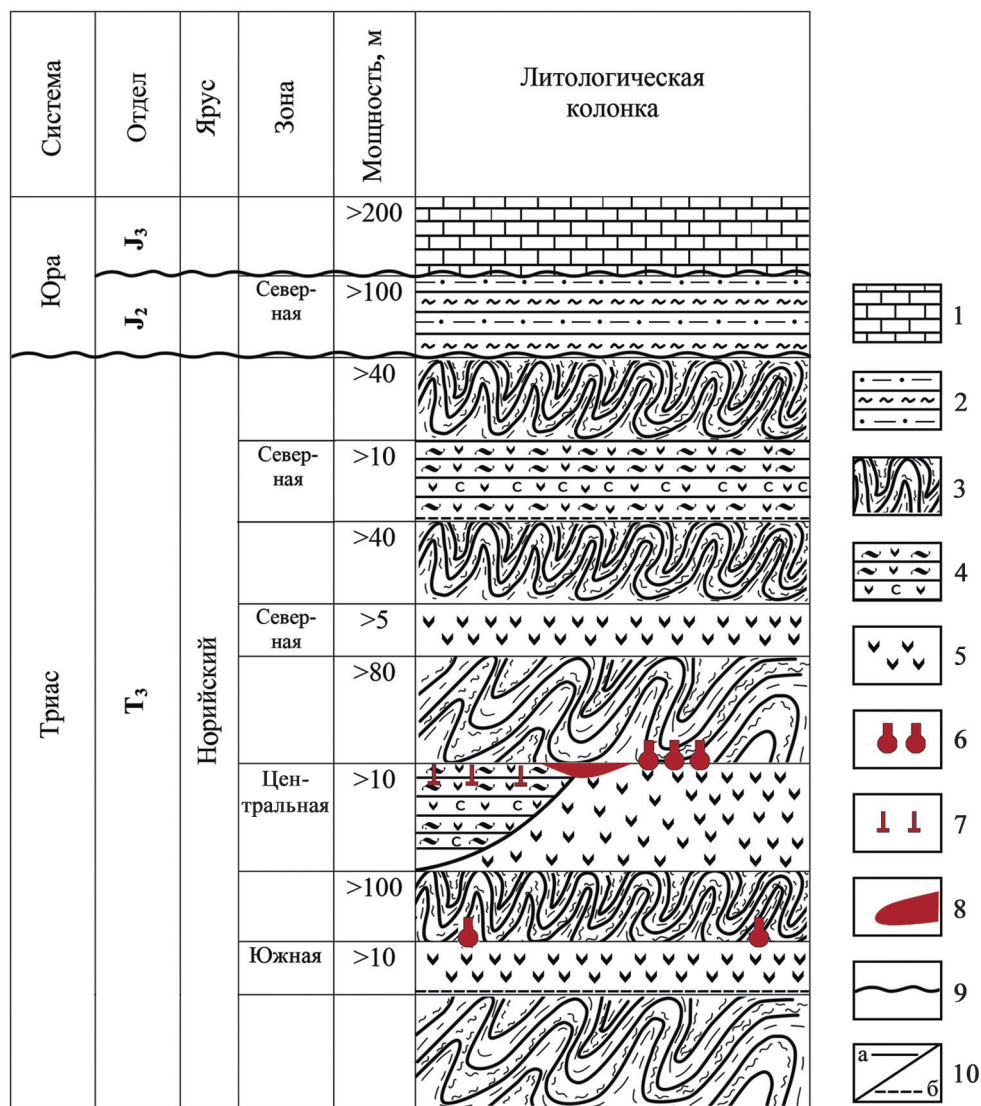


Рис. 2. Схематическая стратиграфическая колонка района Тессельского палеовулкана.

1 – мраморовидные известняки (J₃); 2 – глинистые алевролиты и аргиллиты (J₂); 3 – алевролиты и аргиллиты таврической свиты (T₃-J₁); 4 – эффузивная толща (T₃); 5 – лавы андезитов; 6 – сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки на поверхности лав; 7 – плоские гидротермально-бактериальные постройки; 8 – банка брахиопод *Worobiella* ex gr. *caucasica* Dagys; 9 – породы залегают со стратиграфическим несогласием; 10 – резкие контакты между породами (а), контакты проследить не удалось (б).

Fig. 2. Schematic lithological – stratigraphic column of the Tessel paleovolcano area.

1 – marble-like limestones (J₃); 2 – clayey siltstones and mudstones (J₂); 3 – siltstones and mudstones of the Tauride Formation (T₃-J₁); 4 – effusive stratum (T₃); 5 – andesite lavas; 6 – sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures on the surface of lavas; 7 – flat hydrothermal-bacterial structures; 8 – jar of brachiopods *Worobiella* ex gr. *caucasica* Dagys; 9 – rocks occur with stratigraphic unconformity; 10 – sharp contacts between rocks (a), contacts could not be traced (b).

ти которых наблюдаются открытые трещины, зеркала скольжения и залеченные кальцитом трещины разрыва и сдвига (рис. 4в). Зеркала скольжения обладают различной ориентировкой относительно длинной оси роста трубок. Развал построек на отдельные блоки и наличие в них разно ориентированных зон дробления свидетельствуют о постдиагенетических процессах смятия пород таврической

серии. Вмещающие алевролиты и аргиллиты имеют резкие контакты с постройками. На поверхности построек отмечаются отпечатки трубчатых червей, которые отсутствуют во вмещающих алевролитах (рис. 4г).

Реже встречаются сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки приплюснутой линзовидной формы (см. рис. 4г). Они сход-

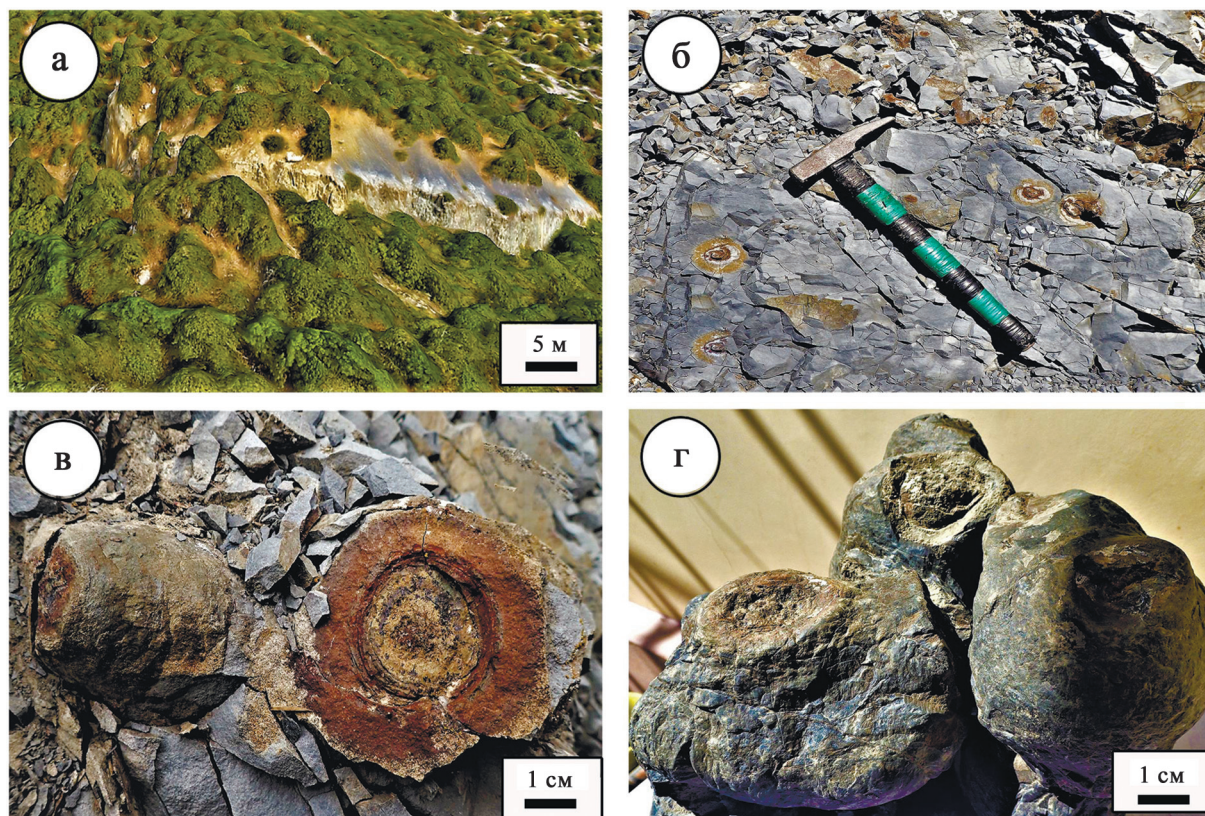


Рис. 3. Палеопотоки лав и гидротермально-бактериальные постройки.

а – выходы лав в центральной зоне; б – сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки в алевролитах; в – сростки трубчатых образований; г – сростки амфоровидных и шаровидных частей построек.

Fig. 3. Paleolava flow and hydrothermal-bacterial structures.

а – lava outcrops in the middle part of the central zone; б – outcrops of sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures in siltstones; в – aggregates of tubular formations; г – aggregates of amphora-shaped and spherical parts of buildings.

ны с горизонтальными карнизами на постройках черных курильщиков (Ames et al., 1993; Богданов и др., 2006). Плоские блинные формы занимают псевдостратиформное положение во вмещающей толще и резко граничат с ней. При раскопках установлено, что блиновидные формы имеют контакты с вертикальными постройками. На их боковых поверхностях находятся конусы с кратерообразными углублениями, центральная часть которых сложена сульфидами. Иногда на верхней поверхности плоских построек наблюдаются отпечатки трубчатых червей и присутствие лапилли андезитов.

В полировке штупа контакта сульфидно-карбонатной гидротермально-бактериальной постройки с лавами и алевролитами хорошо видно, что местом их зарождения было микропонижение на поверхности палеопотока лав (рис. 5а). Границей между ними и лавами является тонкая “межконтактовая прослойка”. Она представлена серовато-белым кальцитом мощностью 0.5–3.5 мм (Лысенко, 2019). Эта кальцитовая прослойка обво-

лакивает нижнюю часть постройки и отделяет ее от эффузивов и вмещающих аргиллитов и алевролитов. Нижняя часть постройки имеет воронкообразную форму с пережимами. В центре нее находится флюидный канал с сульфидной минерализацией (см. рис. 5а). Низ постройки вблизи контакта сложен сферолитами кальцита, которые имеют вид “петушиных перьев” (рис. 6б).

Минеральный состав

Кроме морфологического разнообразия построек наблюдаются некоторые различия в их минеральном составе, что подчеркивается окраской. Для них характерна концентрическая зональность, которая просматривается по всей их длине за счет цветовой гаммы карбонатов и сульфидов (рис. 5в, г, 6а). Условно можно выделить следующие зоны: центральную, боковую и зону бактериального обрастания. Они характеризуются непостоянной мощностью, чем отличаются от строе-

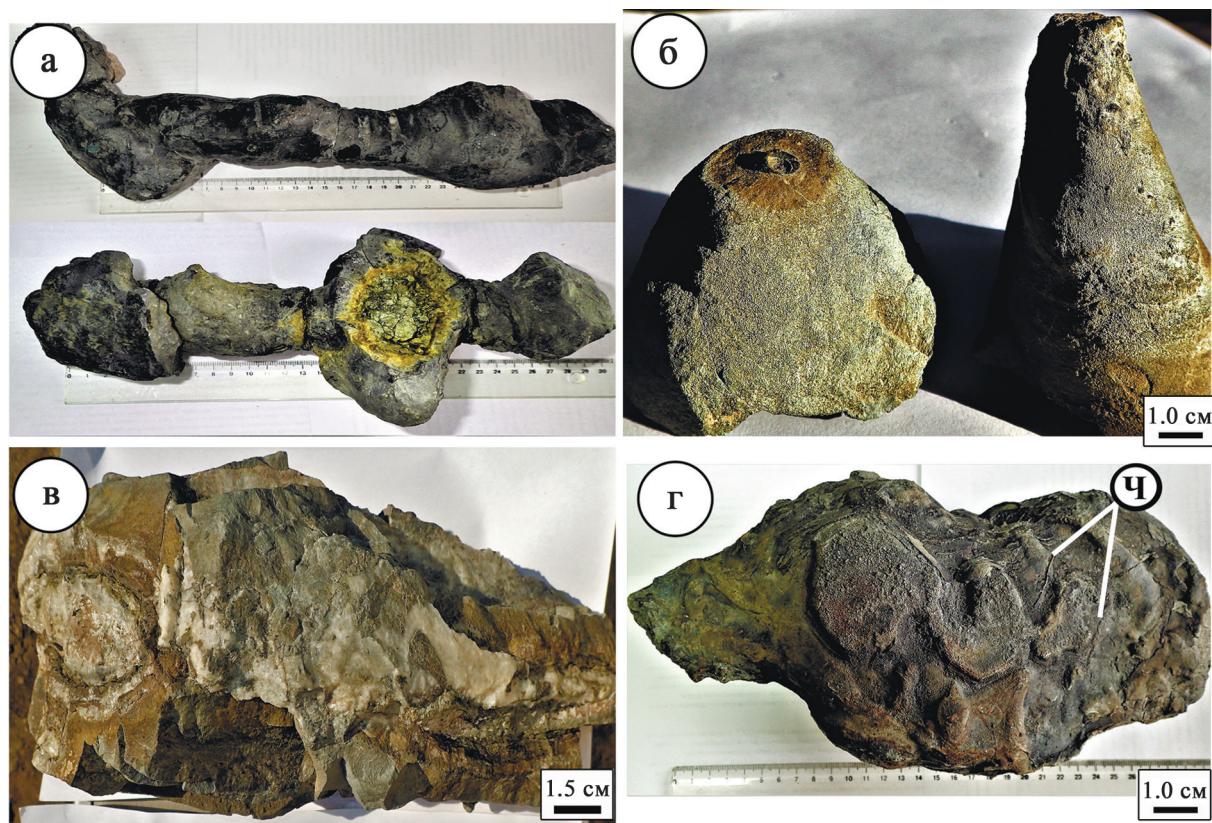


Рис. 4. Морфологические формы построек.

а – трубчатые образования с эллипсовидными утолщениями в местах с богатой сульфидной минерализацией; б – формы верхних частей построек; в – фрагменты трубы с зеркалами скольжения и залеченными кальцитом трещинами разрыва на ней; г – сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки приплюснутой линзовидной формы (горизонтальные карнизы) с отпечатками трубчатых червей (Ч).

Fig. 4. Morphological forms of hydrothermal-bacterial buildings.

а – parts of vertical tubular formations with elliptical thickenings in places with rich sulfide mineralization (central parts of buildings with fragments of the bacterial fouling zone); б – conical shapes of the upper parts of the buildings; в – fragments of a pipe with sliding mirrors and calcite-healed rupture cracks on it; г – sulfide-carbonate hydrothermal-bacterial structures of a flattened lenticular shape (horizontal cornices) with imprints of tubular worms (Ч).

ния концентрических конкреций и стяжений. Элементы зональности изменяются в местах перегибов, раздувов и при образовании на их поверхности кратерообразных наростов.

В средней части центральной зоны находится флюидный канал (см. рис. 5а–г, 6а). Он представлен полосой осветления с прерывистой сульфидной минерализацией. “Флюидная артерия” имеет мощность несколько миллиметров и неровное строение с перегибами. В верхней части она может быть пустотелой или осветленной областью с включениями кристаллов галенита, халькопирита, сфалерита и пирита (см. рис. 5в, г, 6б). Выходы флюидных каналов часто запечатаны сростками пирита (см. рис. 3б, 5в, 6а). Значительную часть осевой зоны занимают выделения антраконита, зеленоватых карбонатов и пирита. От канала иногда отходят микрозоны осветления, которые упираются на боковой по-

верхности в микрократеры. Пиритовая минерализация образует разрозненные обогащенные участки, а их раздувы имеют размеры до 50 мм (см. рис. 4а, 5в, 6а). Около участков, сложенных сульфидной минерализацией, наблюдается утолщение трубных тел (см. рис. 4а, 6а). В карбонатном материале центральной зоны встречаются вкрапленники кристаллов галенита, халькопирита, сфалерита, псевдоморфоз марказита по пирротину (см. рис. 6б), кварца (см. рис. 6в), барита и белого накрита (см. рис. 5в, 6г). Кристаллы кварца имеют короткопризматическую форму с пирамидальными верхушками. В нем отмечаются микровключения карбонатов и сульфидов (см. рис. 6в, 9г). Сростки кристаллов барита имеют удлиненную плоскую форму (см. рис. 9г). Пятна выделения накрита вытянуты вдоль флюидного канала и представлены разноориентированными микропластинками (см. рис. 6г).

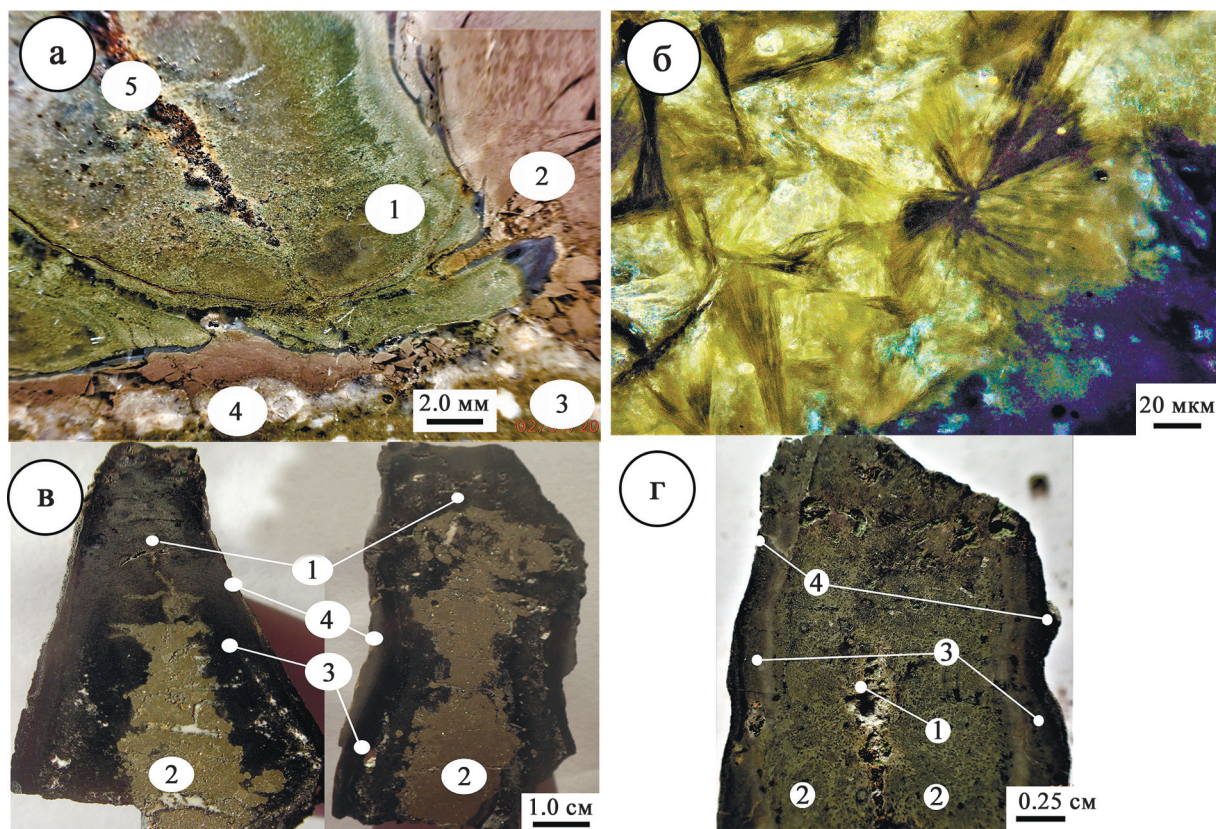


Рис. 5. Контакты построек с вмещающей толщей и их внутреннее строение.

а – полировка штуфа контактов сульфидно-карбонатной гидротермально-бактериальной постройки с лавами и алевролитами (1 – постройка, 2 – алевролиты, 3 – риодациты, 4 – “межконтактная прослойка”, 5 – флюидный канал); б – “петушиные перья” кальцита у контакта с лавами; в – зональность диффузоров с белыми пятнами накрит (1 – флюидный канал, 2 – центральная, 3 – боковая; 4 – зона бактериального обрастания); г – зональность постройки с пустотелым флюидным каналом (обозначения – см. фото “в”). Фото “б” – в проходящем свете.

Fig. 5. Contacts of buildings with the host strata and their internal structure.

а – polishing of the ore contacts of the sulfide-carbonate tubular structure with lavas and siltstones (1 – bacterial edifice, 2 – siltstones, 3 – rhyodacite, 4 – “intercontact interlayer”, 5 – fluid channel); б – “cock’s feathers” of calcite spherulite formations at contact with lavas; в – zoning of diffusers with white nakrit spots (1 – fluid channel, 2 – central, 3 – lateral, 4 – zone of bacterial fouling); г – zoning of the structure with a hollow fluid channel (explanations – see photo “в”). Photo “б” – in transmitted light.

Около флюидного канала присутствуют сферолиты карбоната (рис. 7а). Их образование происходило раньше или совместно с формированием сульфидов. Подобные круглые пятнистые дырчатые формы карбоната обнаружены в сфалерите (рис. 7б) и псевдоморфозах марказита по пирротину (рис. 7в). Возможно, часть из них являются не сферолитами, а сростками трубчатых форм. Это подтверждают вытянутые эллипсовидные срезы некоторых микротрубчатых форм.

В центральной зоне встречаются микролинзы керита (антракосолита). На жизнедеятельность вблизи флюидных каналов указывают находки ракушек моллюсков, гастропод, трубчатых червей и фораминифер (рис. 7г). Они характеризуются плохой сохранностью, а карбонатный материал раковин в основном замещен пиритом. В центральной

зоне наблюдаются вулканокласты (рис. 8а) и пепел вулканического стекла (рис. 8б). Рогульки вулканического стекла в кристаллах карбоната подчеркивают зоны его роста.

Боковая зона построек сложена серовато-черным антраконитом, реже серовато-зеленым полупрозрачным кальцитом. Ее мощность в разных местах меняется от 2.0 до 20.0 мм (см. рис. 5в, 5г). Сульфидная минерализация представлена пиритом и сростками пластинчатых кристаллов псевдоморфоз марказита по пирротину. Граница боковой зоны с внешним слоем бактериального обрастания волнистая слабо заметная, а иногда довольно резкая (рис. 8г). На ее внешней поверхности имеются в некоторых местах примазки корочек керита (антракосолита) и аргиллитов.

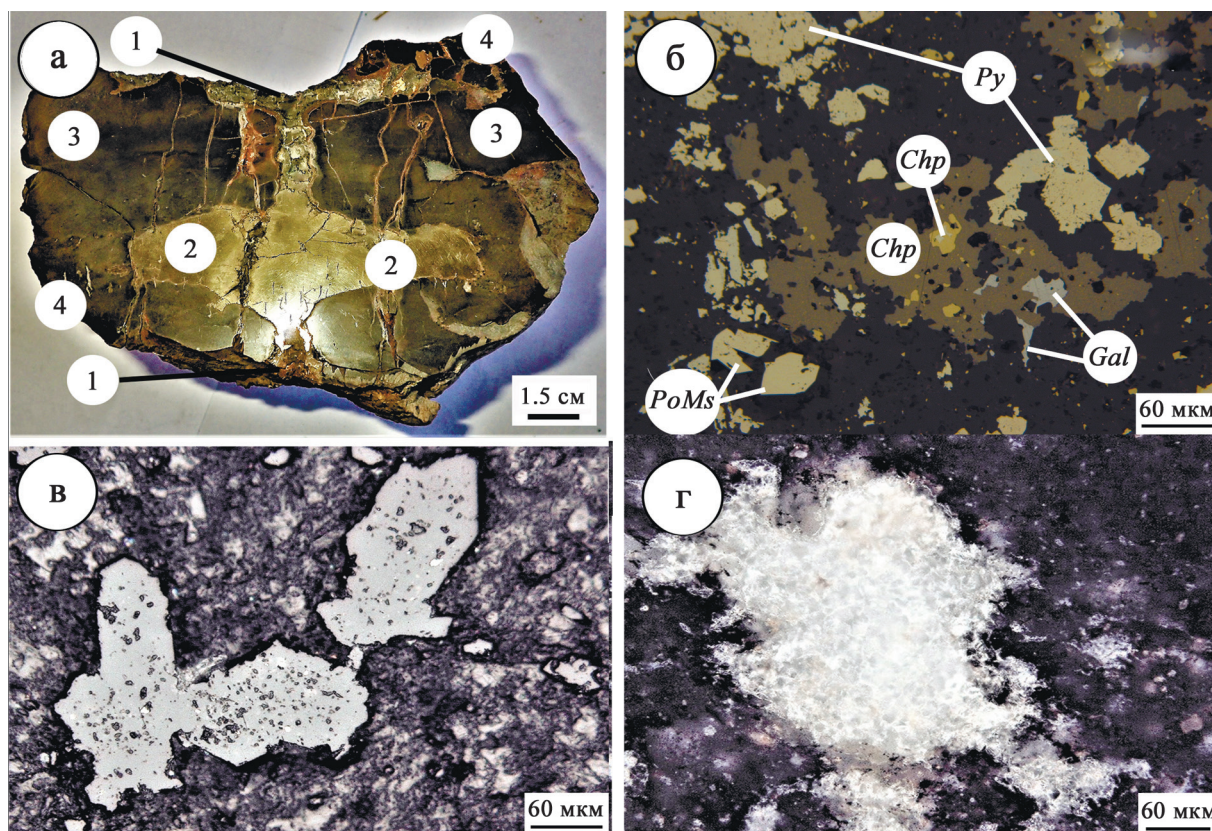


Рис. 6. Внутреннее строение построек.

а – зональность плоской формы со сплошной сульфидной минерализацией в центральной зоне (обозначения – см. рис. 5в); б – вкрапленники кристаллов галенита (*Gal*), халькопирита (*Chp*), сфалерита (*Sph*), пирита (*Py*) и псевдоморфоз марказита по пирротину (*PoMs*) в центральной зоне вблизи флюидного канала; в – кристаллы кварца; г – пластинчатые выделения накрита. Фото “б” – в отраженных электронах, “в” и “г” – в проходящем свете.

Fig. 6. Internal structure of buildings.

а – zoning of a flat building, the central zone is filled with continuous sulfide mineralization (explanations – see Fig. 5в); б – phenocrysts of galena (*Gal*), chalcopyrite (*Chp*), sphalerite (*Sph*), pyrite (*Py*) crystals, and pseudomorphs of marcasite over pyrrhotite (*PoMs*) in the central zone near the fluid channel; в – quartz crystals; г – lamellar nakrit discharge. Photo “б” – in reflected light, “в” and “г” – in transmitted light.

Зона бактериального обрастания в некоторых местах состоит из нескольких слоев, разделенных микропримазками глинистого материала. Ее общая мощность от 2.0 до 80.0 мм. Чехлы нитчатых бактерий имеют вид микротрубок с округлыми порами (рис. 8в), которые ориентированы перпендикулярно поверхности зоны обрастания. В перпендикулярных срезах трубчатые строения в виде серых и серовато-черных сферолитов составляют 40–70% общего объема зоны бактериального обрастания (см. рис. 8в, г). Бактериальный карбонатный материал трубчатых футляров является цементом алевролитов, которые представлены кварцем, хлоритом, смектитом и аморфным кремнеземом. Границы бактериального обрастания с боковой зоной и вмещающими породами довольно отчетливые, реже слегка расплывчатые (см. рис. 8г). На внешней поверхности бактериального обрастания отмеча-

ются слепки червей, выполненные карбонатом (см. рис. 4г, 5б).

Карбонатная и сульфидная минерализация

Самыми распространенными минералами в центральных и боковых зонах построек являются пирит, серо-зеленые карбонаты и черно-коричневый антраконит. Темная окраска антраконита связана с наличием в нем битумов. При его растворении в кислоте на поверхности раствора образуется радужная пленка легкой нефти, а на дне емкости наблюдаются отложения тяжелых углеводородов черного цвета.

Результаты анализов карбонатов и сульфидов, выполненных с помощью рентгеновского энергодисперсного спектрометра на растровом электронном микроскопе, приведены в табл. 1 и 2.

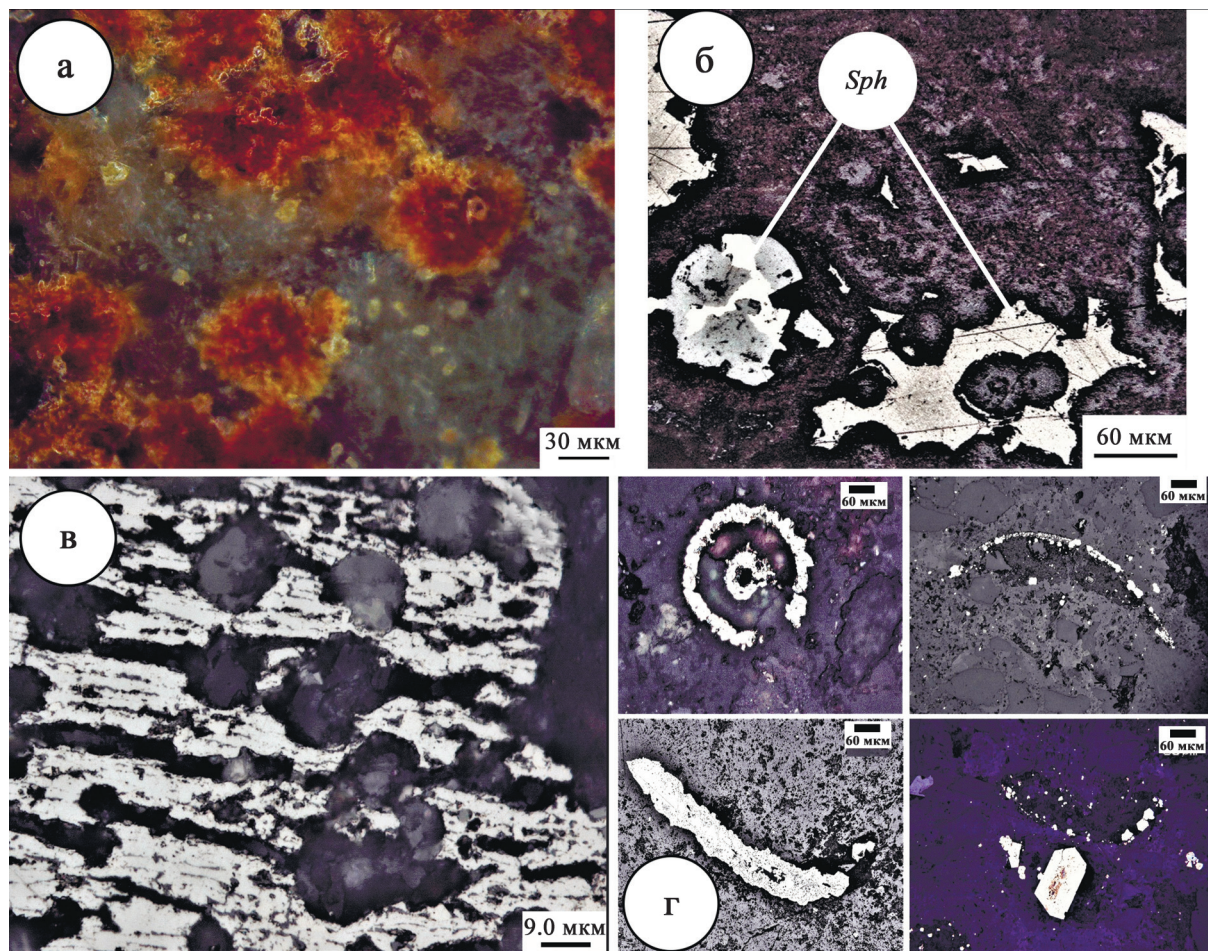


Рис. 7. Фауна и следы бактериальной деятельности в центральной зоне.

а – сферолиты карбоната; б – сферолиты карбоната в сфалерите (*Sph*); в – сферолиты карбоната в псевдоморфозах марказита по пирротину; г – отпечатки двустворчатых моллюсков, гастропод и трубчатых червей. Фото “а” – в проходящем свете, “б”–“г” в отраженном свете.

Fig. 7. Traces of bacterial activity in the central zone.

а – carbonate spherulites; б – spherulites of carbonate in sphalerite (*Sph*); в – carbonate spherulites in pseudomorphs of marcasite over pyrrhotite; г – imprints of bivalve molluscs, gastropods and tubular worms. Photo “а” – in transmitted light, “б”–“г” – in reflected light.

Значительная часть карбонатов в центральных и боковых зонах представлена кальцитом, который характеризуется повышенными концентрациями Mn, Fe и Sr (см. табл. 1). Его приведенная формула имеет вид: $\text{Ca}_{0.884}(\text{Mn}_{0.097}\text{Fe}_{0.018}\text{Sr}_{0.001})\text{CO}_3$.

Вблизи флюидного канала встречаются кристаллы анкерита со следующим составом: $\text{Ca}_{1.086}(\text{Fe}_{0.519}\text{Mg}_{0.335}\text{Mn}_{0.060})(\text{CO}_3)_2$. Они характеризуются высокими содержаниями Mn и Fe (см. табл. 1).

Находку церуссита $[\text{Pb}_{0.886}\text{Cu}_{0.114}(\text{CO}_3)]$ можно было бы объяснить выветриванием галенита, но в образце отсутствуют следы окисления других сульфидов. Высокие содержания меди свидетельствуют о возможном его гидротермальном генезисе (см. табл. 1).

В сульфидно-карбонатных трубчатых постройках выделения пирита представлены в виде отдельных кристаллов или их сростков, имеющих кубический и пентагондодекаэдрический габитус (см. рис. 6б, 9а). При травлении кислотой просматривается зональность пирита. Опробование разных зон не выявило различий в них по составу элементов. Возможно, это разные агрегатные состояния блоков кристаллической решетки. На полигенную природу образования отдельных кристаллов пирита указывают непостоянные концентрации в них Ni, Co, As и Se (см. табл. 2). Повышенные содержания селена характерны для пирита вблизи флюидного канала. Крупные скопления кристаллов пирита (см. рис. 5в, 6а) в центральной зоне повторяются

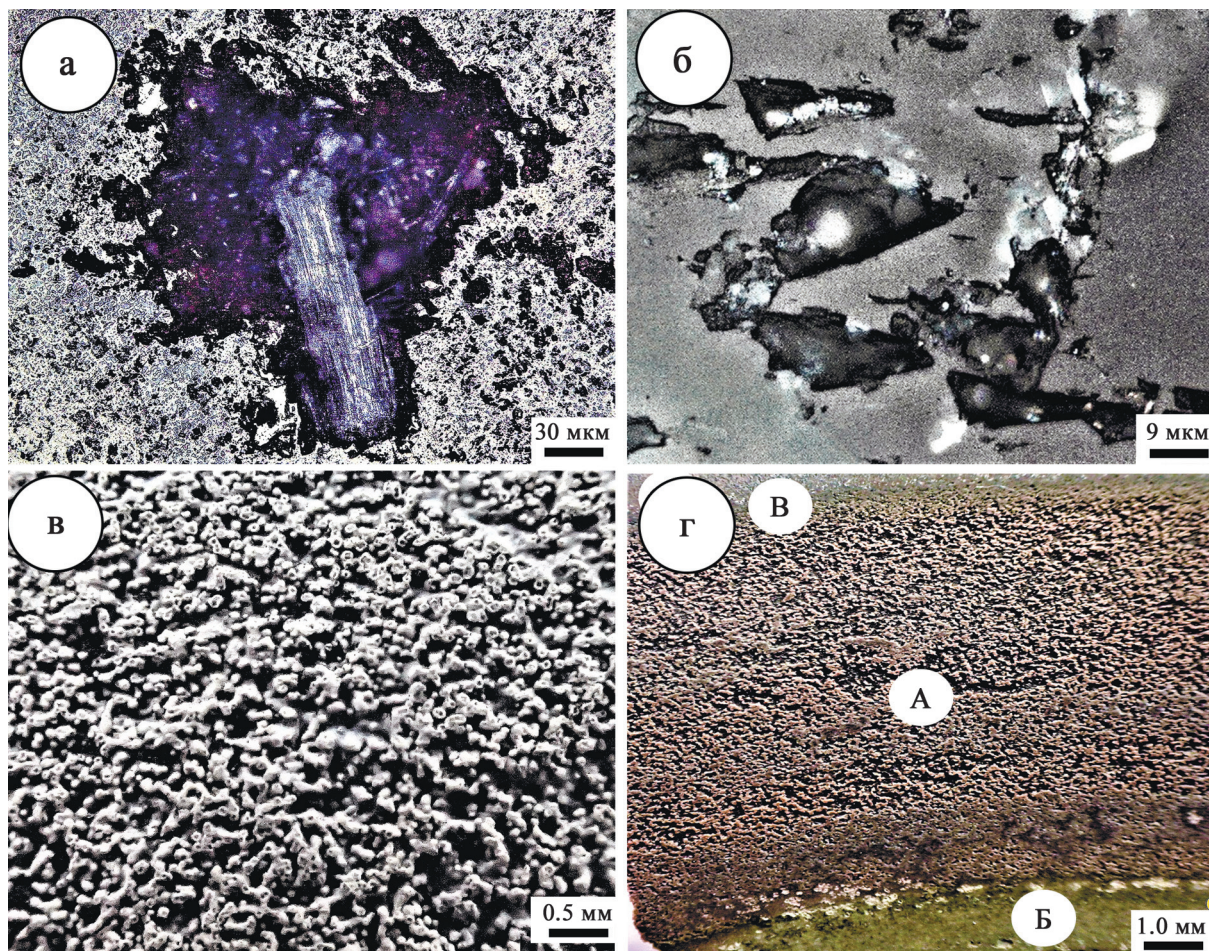


Рис. 8. Пепловый материал и зона бактериального обрастания.

а – туфовый материал; б – пепловый материал вулканического стекла в карбонате постройки; в – переплетение чехлов микротрубок нитчатых бактерий; г – границы зоны бактериального обрастания (А) с боковой (Б) и алевролитами (В). Фото “а” и “б” – в проходящем свете.

Fig. 8. Ash material and a zone of bacterial fouling.

а – fragments of tuff material; б – ash material of volcanic glass in the carbonate of the building; в – interlacing of filamentous bacteria sheaths in the form of microtubes; г – boundaries of the bacterial overgrowth zone (A) with the lateral zone (B) and host rocks (B). Photos “а” and “б” – in transmitted light.

через некоторый промежуток. В пирите отмечают включения кварца, кальцита, сфалерита и рутила (см. рис. 9а). Микросростки рутила в нем характеризуются повышенными концентрациями Fe (0.88–1.06%), Sc (0.06–0.31%), Zr (0.14–0.93%), Nb (0.15–0.26%) и W (0.13–0.42%).

Кристаллы сфалерита образуют крупные выделения в центральных и боковых зонах, его мелкие выделения также встречаются в крупных кристаллах пирита (см. рис. 6б, 9а, б). Под микроскопом видно, что его поверхность покрыта тонкой эмульсионной пленкой халькопирита (халькопиритовая болезнь). В анализах сфалерита отмечают повышенные содержания Fe, Cu, Cd и Mn (см. табл. 2). Его элементный состав можно предста-

вить следующими формулами: $Zn_{0.596}Fe_{0.210}Cu_{0.204}S$, $Zn_{0.810}Fe_{0.115}Cu_{0.073}Cd_{0.001}S$, $Zn_{0.673}Fe_{0.229}Cu_{0.101}Mn_{0.002}Cd_{0.001}S$ и $Zn_{0.630}Fe_{0.216}Cu_{0.147}Mn_{0.002}S$.

Галенит и халькопирит встречаются в виде мелких кристаллов совместно со сфалеритом, реже с пиритом (см. рис. 6б, 9б). Значительная часть этих минералов находится в центральной зоне вблизи флюидного канала и редко в боковой зоне. Результаты анализов не отличаются от теоретических расчетов содержаний этих элементов в минералах (см. табл. 2).

Отдельные кристаллы псевдоморфоз марказита по пирротину и их сростки довольно часто встречаются в боковых, а реже – в центральных зонах сульфидно-карбонатных построек (см. рис. 6б, 7в, 9в).

Таблица 1. Содержание окислов химических элементов в карбонатах, %**Table 1.** Content of oxides of chemical elements in carbonates, %

Минерал	№ пробы	CO ₂	CuO	PbO	CaO	MnO	MgO	FeO	SrO	Сумма
Кальцит	124с	43.10	—	—	48.44	6.72	—	1.25	0.13	99.63
	125L	43.70	—	—	51.69	3.57	—	1.17	0.12	100.25
	124m	43.50	—	—	52.63	2.85	—	0.65	—	99.62
Анкерит	124n	43.20	—	—	29.79	2.07	6.61	18.25	—	99.93
	124j	43.30	—	—	30.09	2.30	6.52	17.82	—	100.03
Церуссит	124b	17.60	3.60	78.88	—	—	—	—	—	100.09

Таблица 2. Содержание химических элементов в сульфидах, %**Table 2.** Content of chemical elements in sulfides, %

Минерал	№ пробы	S	Fe	Pb	Cu	Zn	Ni	As	Se	Cd	Co	Сумма
Пирит	124d	53.15	45.10	—	—	—	1.55	—	—	—	—	99.80
	124e	54.43	43.70	—	—	—	2.84	—	—	—	—	99.96
	125a	53.43	46.36	—	—	—	—	—	—	—	—	99.78
	125i	52.82	45.60	—	—	—	1.06	—	—	—	—	99.48
	125k	52.64	45.19	—	—	—	1.17	—	—	—	0.01	99.01
	L2-02	52.84	46.41	—	—	—	—	0.26	—	—	0.20	99.51
	L2-03	51.90	46.08	—	—	—	—	1.40	—	—	0.15	99.53
	L2-14	52.06	46.28	—	—	—	—	0.29	0.22	—	—	98.85
Сфалерит	124h	32.85	10.34	—	11.09	45.24	—	—	0.12	0.15	—	99.52
	125g	33.41	12.21	—	13.50	40.57	—	—	—	—	—	99.69
	L2-05	33.31	13.30	—	6.59	45.69	—	—	—	0.13	—	99.02
	L2-06	33.11	12.48	—	9.63	42.69	—	—	0.17	—	—	99.04
	L2-08	33.32	10.60	—	11.62	43.42	—	—	0.18	0.11	—	99.07
Халькопирит	124i	34.71	31.06	—	34.21	—	0.12	—	—	—	—	99.99
	124L	34.92	30.48	—	34.38	—	0.18	—	0.14	—	—	99.72
Галенит	124a	12.40	—	86.94	—	—	—	—	—	—	—	99.34
	124g	13.21	—	86.22	—	—	—	—	—	—	—	99.43
	125h	12.03	—	87.79	—	—	—	—	—	—	—	99.82

Обычно они имеют удлиненную призматическую форму размером до 10 мм. Иногда эти псевдоморфозы имеют сростки с пепловым материалом вулканического стекла.

ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДНО-КАРБОНАТНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-БАКТЕРИАЛЬНЫХ ПОСТРОЕК

Образование тессельских сульфидно-карбонатных построек происходило во время извержения и остывания лав палеопотока. Выше были приведены признаки лавовой природы магматических тел Тессельского палеовулкана (Лысенко, 2019). О подводном характере его извержения свидетельствуют зоны пеперитов, многочисленные следы десквамации на поверхности лав и нахождение их в толще аргиллитов и алевролитов (см. рис. 2). Главными доказательствами образования лав в подводных условиях являются находки различных гидротермально-бактериальных построек

и банки брахиопод. В терригенно-эффузивной толще обнаружены брахиоподы *Worobiella* ex gr. *caucasica* Dagys и аммонит *Megaphyllites insectus* (Mojsisovics) (Лысенко, 2019; Лысенко и др., 2022). Эти находки позволяют считать, что активная деятельность Тессельского палеовулкана происходила в норийский век позднего триаса, который характеризуется усилением вулканической активности во многих регионах Земли (Blackburn et al., 2013; Лысенко, 2019).

Петрографический состав лав и туфов, а также широкое распространение в отложениях Тессельского палеовулкана пемзового материала андезитов позволили сравнить его с подобным островодужным вулканом Пийпа (Seliverstov et al., 1994; Лысенко, 2019). У нас отсутствуют данные о составе флюидов Тессельского палеовулкана. Можно предположить, что они мало отличаются от составов флюидов современного вулкана Пийпа. В его газах доминировали CH₄ (80–98%), N (до 17%) и H₂S, а также присутствовали CO₂, O₂, H₂, C₂H₆, и C₃H₈ (Полоник, 2018). Подобный состав палеофлюидов Тес-

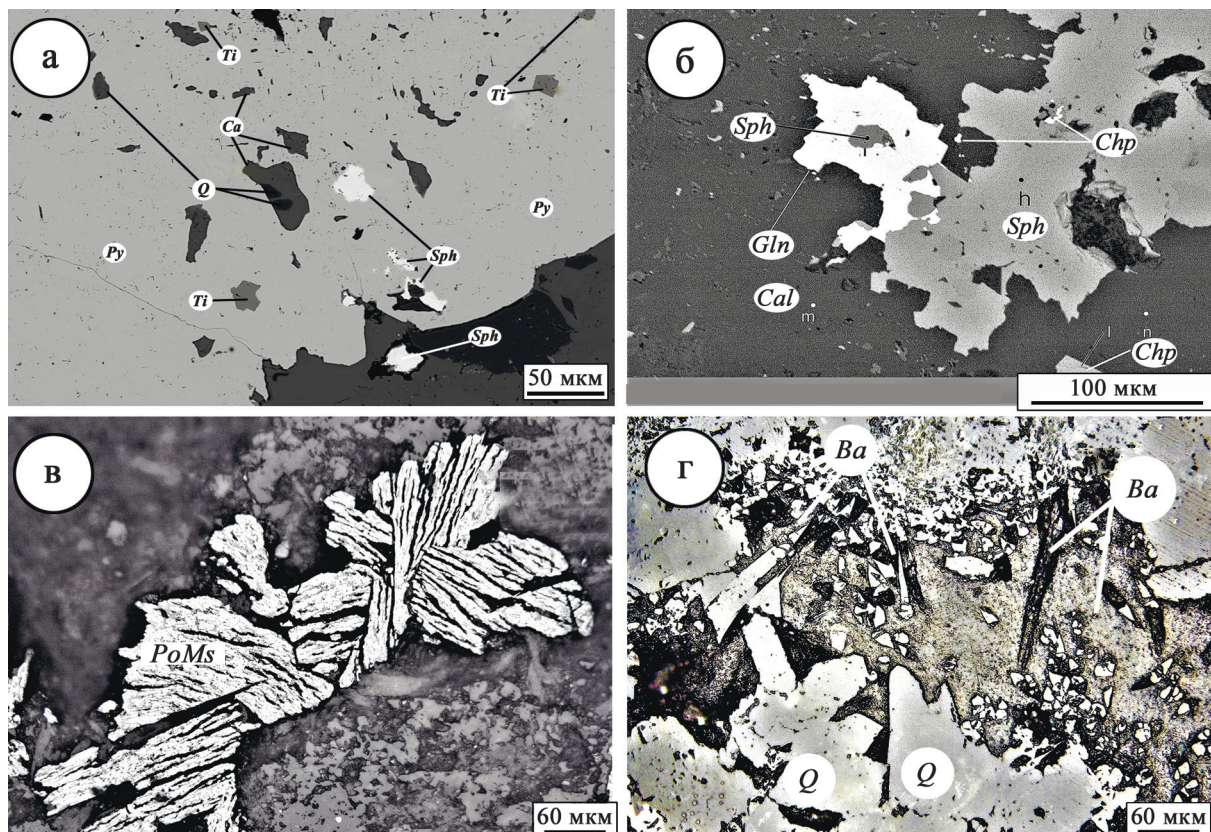


Рис. 9. Минерализация в центральной зоне.

а – включения в пирите кварца (*Q*), кальцита (*Ca*), сфалерита (*Sph*) и рутила (*Ti*); б – галенит (*Gal*), халькопирит (*Chp*) и сфалерит (*Sph*); в – сростки кристаллов псевдоморфов марказита по пирротину (*PoMs*); г – барит (*Ba*) и кварц (*Q*). Фото “а” и “б” – в отраженных электронах, “в” – в отраженном свете, “г” – в проходящем свете.

Fig. 9. Mineralization in the central zone.

а – inclusions in pyrite of quartz (*Q*), calcite (*Ca*), sphalerite (*Sph*) and rutile (*Ti*); б – galena (*Gal*), chalcopyrite (*Chp*) and sphalerite (*Sph*) in the central zone; в – intergrowths of crystals of pseudomorphs of marcasite over pyrrhotite; г – barite (*Ba*) and quartz (*Q*) in the central zone. Photos “а” and “б” – in reflected light, “г” – in transmitted light.

сельского палеовулкана подтверждается минералогией построек различной морфологии, наличием в андезитах многочисленных миндалинов и прожилков с антраконином и пиритом (Лысенко, 2019; Лысенко и др., 2022). На непостоянство газового состава и объемов выбросов палеофлюидов указывает распределение сульфидов и карбонатов в постройках (см. рис. 4б, 5в, 6а) (Baker et al., 1989). Во флюидах кроме газа присутствовали глубинные гидротермальные растворы. Поступление палеофлюидов имело периодический и пульсирующий характер.

При извержении лав с их поверхности происходила диффузия сероводорода, метана и других газов (Torokhov, Taran, 1994; Малышев, 2015). Они насыщали иловую толщу, которая формировалась на палеопотоке лав. Газы и пепел служили пищей археям и бактериям (Мархинин, 1980). В результате процессов хемогенного синтеза сообщества прокариот перерабатывали газ в органическое веще-

ство и карбонат. Происходила мгновенная карбонатная цементация иловой толщи. После образования на поверхности лав крепкой карбонатной корки жизнедеятельность прокариот продолжалась у зон трещиноватости, где шло поступление палеофлюидов. Эти узкие линейные зоны в карбонизированных алевролитах и аргиллитах приурочены к краевым валлообразным поднятиям на поверхности лав палеопотока. Предположительно, образование у них сквозных трещин усиливалось за счет изменения объема лавы при остывании и при воздействии тектонических процессов.

В современной научной литературе не совсем ясен вопрос образования трубчатых строений бесцветных мерцающих курильщиков, к которым можно отнести тессельские сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки. Некоторые исследователи считают, что они формировались за счет переработки вмещающих осадочных

толщ гидротермальными растворами, поступавшими из недр (Baker et al., 1989; Ames et al., 1993; Богданов и др., 2006). В то же время при визуальном осмотре из ГОА подводного вулкана Пийпа было установлено, что рост трубчатых образований происходил в открытом пространстве на поверхности магматических пород вблизи кратера вулкана (Богданова и др., 1989). Подобные процессы характерны и для формирования тессельских построек. Как отмечалось выше, вблизи контактов с лавой они сложены сферолитами карбоната, которые представлены сростками кальцита перьевидной формы (см. рис. 5б). Образование таких форм было поэтапным. Вначале в свободном пространстве процессами бактериального хемосинтеза формировались сферолиты арагонита. Позднее, при замещении арагонита кальцитом, происходило увеличение объема и развитие сферолитов с изогнутыми перьевидными формами. Из-за значительного поступления углеводородных флюидов по зонам трещиноватости сообщества микроорганизмов успевали создавать фундамент постройки на поверхности лав до отложения терригенной толщи алевролитов (см. рис. 5а). Доказательством данных условий являются находки наростов трубчатых червей на их наружных и внутренних стенках построек (см. рис. 4г, 7г). При этом рядом, во вмещающей толще, отсутствуют отпечатки и следы ползания этой фауны. Присутствие лапилли андезитов, туфового материала (см. рис. 8а) и пепла вулканического стекла (см. рис. 8б) в центральных и боковых зонах построек является дополнительным подтверждением их роста в открытом пространстве. Формирование построек происходило в период активной вулканической деятельности. Сферолитовые и микротрубчатые образования карбоната в центральной и бактериальной зонах позволяли существовать одновременно процессам флюидных потоков и диффузии CH_4 и H_2S .

Образование сульфидно-карбонатных гидротермально-карбонатных построек на поверхности лав занимало короткий промежуток времени, как и образование подобных “черных курильщиков”. На высокие скорости роста указывает примесь пепла вулканического стекла, которая маркирует зоны роста кальцита и анкерита (Embley et al., 1988). Рост и размеры построек обусловлены объемом и составом палеофлюидных потоков и жизнедеятельностью прокариот (Fouquet, Juniper, 1988; Karl, 1995). По предположению одного из авторов, образование и рост в них центральной, боковой и зоны бактериального обрастания происходили почти одновременно. Сообщества архей и бактерий создавали и контролировали процессы формирования карбонатов и сульфидов. На это указывают их сферолитовые и микротрубчатые образования в центральной зоне (см. рис. 8а–в) и присутствие керита (Fouquet, Juniper, 1988; Verati et al., 1999; Мас-

ленников и др., 2016). Дополнительно об этом свидетельствуют высокие содержания стронция в карбонате (см. табл. 1) (Юдович, Кетрис, 2011). Материал для создания карбонатов и сульфидов поступал из недр с флюидным потоком, что подтверждается повышенными концентрациями в минералах Ni, Co, As, Se и Te (см. табл. 1, 2) (Масленников и др., 2016). Этот же спектр элементов характерен для сульфидов построек вулкана Пийпа и впадин Гуаймас (Butterfield, Massoth, 1994; Doe, 1994; Torokhov, Taran, 1994). Пирит в центральной зоне представлен, как отмечалось выше, в виде сростков кристаллов с включениями кварца, кальцита, сфалерита и рутила (см. рис. 9а). Повышенные содержания Zr, Nb и W в рутиле подтверждают связь палеофлюидов с более кислым вулканизмом, чем извержения базальтов (Юдович, Кетрис, 2011). Дополнительно на участие гидротермальных процессов в образовании построек указывают находки в осевой зоне сульфидов, кварца, барита и накрита (рис. 4б–г; 7б, г) (Alt, 1988). Содержание селена в сульфидах свидетельствует о средних температурах флюидов лав (Auclair et al., 1987; Масленников и др., 2016).

Как уже отмечалось, образование сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек на поверхности лав начиналось с создания зоны бактериального обрастания. В дальнейшем она была своеобразным строительным каркасом и защитной оболочкой трубчатых построек. Зона создана переплетением чехлов микротрубок с округлыми отверстиями. Ориентировка микротрубок указывает на радикальный рост с поверхности боковой зоны постройки. По внешней форме такие обрастания не отличаются от подобных трубчатых бактериальных обрастаний на трубах современных и древних “черных курильщиков” (Fouquet, Juniper, 1988; Масленников, 1999). Различие заключается в том, что в триасе для построения трубчатых чехлов прокариоты активно использовали хлорит, аморфный кремнезем и переработанный бактериями пепловый материал. Нитевидные переплетения на внешней зоне “черных курильщиков” имеют в большинстве случаев сульфидный состав (Fouquet, Juniper, 1988). Различный минеральный состав бактериальных чехлов у тессельских и “черных курильщиков” связан с составом флюидов, его температурным режимом и глубинами формирования построек.

Наличие в зоне бактериального обрастания микропримазок аргиллитов указывает на периоды импульсного поступления и временное прекращение диффузионного просачивания углеводородных флюидов (Baker et al., 1989). Объем углеводородов возрастал в момент временной колюматации прокариотами флюидного канала и увеличения поступления метана. В нижней части внешняя поверхность постройки часто продолжала свой рост в тер-

ригенной иловой толще, что связано с продолжением поступления диффузионного метана. Рост зоны бактериального обрастания и построек заканчивался с прекращением поступления флюидов. Возможно, кроме диффузных углеродов частично использовался метан, созданный метаногенами. Об этом свидетельствуют наблюдаемые иногда нечеткие границы построек с терригенными породами.

Литологический состав вмещающих толщ таврической серии, наличие многочисленного пемзового материала с везикулярной текстурой и большое количество миндалин в породах лавы позволяют предполагать, что формирование эффузивной толщи происходило на значительных глубинах (Лысенко, 2019). Возможно, они были меньше глубин формирования “черных курильщиков”, но больше интервала 380–410 м – поверхности дна вулкана Пийпа с сульфидно-карбонатными постройками (Богданова и др., 1989). Невысокие содержания рудных компонентов во флюидах Тессельского палеовулкана исследователи объясняют фазовой сепарацией из-за малого давления водного столба (Torokhov, Taran, 1994; Богданов и др., 2006). Присутствие в сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных постройках галенита, халькопирита, сфалерита и пирротина свидетельствует о том, что глубины их формирования были вблизи зоны сепарации. Значительное резкое увеличение сульфидной минерализации в некоторых частях построек связано с изменением состава палеофлюидов, которые контролировались тектоникой.

Анализ глубин показал, что жизнь на поверхности лав палеопотока происходила в афотической зоне. О бурной жизнедеятельности построек свидетельствуют находки в них и на поверхности двусторчатых моллюсков, гастропод, трубчатых червей и фораминифер. Оазисы жизни с крупной фауной существовали за счет симбиоза с прокариотами. Сообщества метанотрофных, метаногенных, сульфатредуцирующих, нитратредуцирующих архей и бактерий создавали из углеводородных флюидов карбонат и органическое вещество, которое использовалось для питания обитателями оазиса (Arquit, 1990; Cook, Stakes, 1995; Масленников и др., 2016). Подобные участки с высокой биологической продуктивностью существуют вблизи современных гидротермальных источников на постройках “черных курильщиков” (Corliss et al., 1979; Arquit, 1990; Karl, 1995). Следы органических остатков позднего триаса отсутствуют во вмещающих породах таврической серии, что, возможно, связано с высокими скоростями формирования осадочной толщи ниже критической зоны карбонатного накопления.

Гидротермальные поля с современными “черными и серыми курильщиками” встречаются в различных геологических структурах на ультрамор-

фитах в рифтовых зонах Среднего Атлантического хребта, дацитах и андезитах кальдер вулканов и на осадочно-риолитовом основании в задуговых окраинно-континентальных рифтах (Binns, Scott, 1993; Fouquet et al., 1993; Doe, 1994; Богданов и др., 2006). В пределах одного гидротермального поля трубчатые постройки имеют разнообразную морфологию, различный минеральный состав и геохимию элементов примесей, что связано с вариацией конкретных физико-химических условий их образования и составом флюидов (Богданов и др., 2006). Несмотря на минералогическое разнообразие состава труб современных и древних “черных курильщиков”, их можно объединить в единую сульфидную группу. Главными минералами у них являются галенит, марказит, сфалерит, халькопирит и пирит, а в незначительном количестве в сульфидных трубках присутствуют арагонит, ангидрит, барит, кварц и опал (Ames et al., 1993; Богданов и др., 2006). По минеральному составу тессельские сульфидно-карбонатные постройки похожи на некоторые образования на вулкане Пийпа и гидротермальных полях впадины Гуаймас (Богданова и др., 1989; Torokhov, Taran, 1994). Они несколько отличаются от трубчатых образований типичных “черных курильщиков”. В то же время у тессельских построек и труб “черных курильщиков” имеются сходные детали в морфологическом внешнем и внутреннем строении. Общими критериями для всех построек являются внешняя форма, наличие горизонтальной и вертикальной минералогической зональности, центрального флюидного канала и конусов с кратерообразными углублениями на поверхности строений (Arquit, 1990; Cook, Stakes, 1995). Дополнительные общие признаки для них – пропитка материалов строений нефтепродуктами и наличие рядом оазисов жизни с крупной фауной (Arquit, 1990; Cook, Stakes, 1995; Konn et al., 2009). Кроме минералогии главным отличием тессельских сульфидно-карбонатных построек от “черных и серых курильщиков” является наличие карбонатной зоны бактериального обрастания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что образование сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных построек происходило на поверхности Тессельского палеовулкана над выходами палеофлюидов. Главная роль в их формировании принадлежит сообществу прокариот и поступлениям флюидов из недр. Бактерии и археи создавали постройки и контролировали в них кислые и щелочные условия среды для образования сульфатов, сульфидов и карбонатов.

Внешняя морфология, наличие минералогической зональности, флюидного канала, нефтепродуктов, оазисов жизни с крупной фауной позволяют

сравнить сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки палеовулкана Тессели с современными и древними трубчатыми образованиями “черных и серых курильщиков”. Главными различиями между ними являются минералогический состав и зона бактериального обрастания. По минералогии и внешней морфологии тессельские постройки имеют значительное сходство с подобными современными трубчатыми строениями на южной вершине вулкана Пийпа и гидротермальных полей впадины Гуаймас.

В будущем, при более детальных исследованиях, подобные сульфидно-карбонатные гидротермально-бактериальные постройки будут обнаружены на выходах лавовых полей андезитов в других горных областях. Их находки позволят более полно выполнить реконструкцию палеогеографических условий формирования вулканизма в тех регионах.

Присутствие в сульфидно-карбонатных гидротермально-бактериальных постройках галенита, халькопирита, сфалерита и пирротина и значительные гидротермальные изменения вмещающих терригенно-эффузивных пород позволяют сделать предположение о наличии в юго-западной части Горного Крыма месторождений с полисульфидной минерализацией.

Благодарности

Авторы благодарны профессору и члену-корреспонденту РАН В.В. Масленникову за консультации и оказанную помощь в изучении пород и рецензентам за полезные замечания и рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданов Ю.А., Лисицын А.П., Сагалевиц А.М., Гурвич Е.Г. (2006) Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, 526 с.
- Богданова О.Ю., Горшков А.И., Баранов Б.В. и др. (1989) Гидротермальные образования подводного вулкана Пийпа (Командорская котловина). *Вулканонология и сейсмология*, (3), 49-62.
- Лебединский В.И. (1962) Пластовые интрузии в таврической серии и их роль в геологической истории Горного Крыма. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (4), 32-39.
- Лысенко В.И. (2019) Лавовые палеопотоки триасового вулканизма в Юго-Западной части Горного Крыма. *Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. География. Геология*, 5(3), 306-325.
- Лысенко В.И., Садыков С.А., Михайличенко Т.В. (2022) Гидротермально-бактериальные постройки с фауной брахиопод на поверхности Тессельского палеовулкана. *Литосфера*, 22(4), 497-511.
- Малышев А.И. (2015) Газовый фактор в эндогенных процессах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 324 с.
- Мархинин Е.К. (1980) Вулканы и жизнь. М.: Мысль, 196 с.
- Масленников В.В. (1999) Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданосных палеогидротермальных полей. Миасс: ИМин УрО РАН, 348 с.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Целуйко А.С. (2016) Гидротермальные биоморфозы колчеданных месторождений: микротекстуры, микроэлементы и критерии обнаружения. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 388 с.
- Полоник Н.С. (2018) Изучение газонасыщенного гидротермального флюида подводного вулкана Пийпа. *Вулканизм и связанные с ним процессы*. Мат-лы XXI регион. науч. конф., посвящ. Дню вулканолога. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 197-199.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2011) Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт, 742 с.
- Alt I.C. (2008) Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Mar. Geol.*, 256, 18-29.
- Ames D.E., Franklin J.M., Hannington M.D. (1993) Mineralogy and geochemistry of active and inactive chimneys and massive sulfide, Middle Valley, northern Juan De Fuca Ridge: An evolving hydrothermal system. *Can. Mineral.*, 31, 997-1024.
- Arquit A.M. (1990) Geological and hydrothermal controls on the distribution of megafauna in the Ashes vent field, Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.*, 95(8), 12947-12960.
- Auclair G., Fouquet Y., Bohn M. (1987) Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13°N, East Pacific Rise. *Can. Mineral.*, 25577-25588.
- Baker E.T., Lavelle J.W., Feely R.A., Massoth G.J., Walker S.L., Lupton J.E. (1989) Episodic venting of hydrothermal fluids from the Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.*, 94(B7), 9237-9250.
- Baross J.A., Deming J.W. (1983) Growth of “black smoker” bacteria at temperatures of at least 250°C. *Nature*, 303, 423-426.
- Binns R.A., Scott S.D. (1993) Actively forming polymetallic sulfide deposits associated with felsic volcanic rocks in the eastern Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *Econ. Geol.*, 88(8), 2226-2236.
- Blackburn T.J., Olsen P.E., Bowring S.A. et al. (2013) Zircon U-Pb geochronology links the end – Triassic extinction with the Central Atlantic Magmatic Province. *Science*, 340, 941-945. <https://doi.org/10.1126/science.1234204>
- Butterfield D.A., Massoth G.J. (1994) Geochemistry of north Cleft segment vent fluids: Temporal changes in chlorinity and their possible relation to recent volcanism. *J. Geophys. Res.*, 99, 4951-4968.
- Cook T., Stakes D. (1995) Biogeological mineralization in deep-sea hydrothermal deposits. *Science*, 267, 1975-1979.
- Corliss J., Dymond J., Gordon L.I., Edmond J.M. et al. (1979) Submarine Thermal Springs on the Galápagos Rift. *Sci. Magaz.*, 203(4385), 1073-1083. <https://doi.org/10.1126/science.203.4385.1073>
- Doe B.R. (1994) Zinc, copper, and lead in mid-ocean ridge basalts and the source rock control on Zn/Pb in ocean-ridge hydrothermal deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2215-2223.
- Embley R.W., Johansson J.R., Perfit M.R. et al. (1988) Submersible investigation of an extinct hydrothermal sys-

- tem on the Galapagos Ridge: sulfide, mounds, stockwork zone, and differentiated lavas. *Can. Mineral.*, **26**, 517-539.
- Fouquet Y., Juniper S.K. (1988) Filamentous iron-silica deposits from modern and ancient hydrothermal sites. *Can. Mineral.*, **26**, 859-870.
- Fouquet Y., Von Stackelberg U., Charlou J.-L. et al. (1993) Metallogenesis in back-arc environments: the Lau Basin example. *Econ. Geol.*, **88**, 2154-2181.
- Karl D.M. (1995) Ecology of free-living, hydrothermal vent microbial communities. *The microbiology deep-sea hydrothermal vents*. N. Y.: CRC Press, 35-124.
- Konn C., Charlou J.L., Donval J.P. et al. (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chem. Geol.*, **258**, 299-314. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.034>
- Seliverstov N.I., Torokhov P.V., Egorov Yu.O. et al. (1994) Active seeps and carbonates from the Kamchatsky Gulf (East Kamchatka). *Bull. Geol. Soc. Denmark*, **41**, 50-54.
- Torokhov P.V., Taran Y.A. (1994) Hydrothermal fields of the Piip submarine volcano, Komandorsky Back-Arc Basin: Chemistry and origin of vent mineralization and bubbling gas. *Bull. Geol. Soc. Denmark*, **41**, 55-64.
- Verati C., De Donato P., Prieur D., Lancelot J. (1999) Evidence of bacterial activity from micrometerscale layer analyses of black-smoker sulfide structures (Pito Seamount Site, Easter microplate). *Chem. Geol.*, **158**(3-4), 257-269. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00054-6)
- Alt I.C. (2008) Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the Eastern Pacific. *Mar. Geol.*, **256**, 18-29.
- Ames D.E., Franklin J.M., Hannington M.D. (1993) Mineralogy and geochemistry of active and inactive chimneys and massive sulfide, Middle Valley, northern Juan De Fuca Ridge: An evolving hydrothermal system. *Can. Mineral.*, **31**, 997-1024.
- Arquit A.M. (1990) Geological and hydrothermal controls on the distribution of megafauna in the Ashes vent field, Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.*, **95**(8), 12947-12960.
- Auclair G., Fouquet Y., Bohn M. (1987) Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13°N, East Pacific Rise. *Can. Mineral.*, **25**, 2577-2588.
- Baker E.T., Lavelle J.W., Feely R.A., Massoth G.J., Walker S.L., Lupton J.E. (1989) Episodic venting of hydrothermal fluids from the Juan de Fuca Ridge. *J. Geophys. Res.*, **94**(B7), 9237-9250.
- Baross J.A., Deming J.W. (1983) Growth of "black smoker" bacteria at temperatures of at least 250°C. *Nature*, **303**, 423-426.
- Binns R.A., Scott S.D. (1993) Actively forming polymetallic sulfide deposits associated with felsic volcanic rocks in the eastern Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *Econ. Geol.*, **88**(8), 2226-2236.
- Blackburn T.J., Olsen P.E., Bowring S.A. et al. (2013) Zircon U-Pb geochronology links the end – Triassic extinction with the Central Atlantic Magmatic Province. *Science*, **340**, 941-945. <https://doi.org/10.1126/science.1234204>
- Bogdanov Yu.A., Lisitsyn A.P., Sagalevich A.M., Gurvich E.G. (2006) Hydrothermal ore genesis of the ocean floor. Moscow, Nauka Publ., 526 p. (In Russ.)
- Bogdanova O.Y., Gorshkov A.I., Baranov B.V. et al. (1989) Hydrothermal formations of the underwater Piip volcano (Komandorskaya basin). *Vulkanologiya i Seismologiya*, **(3)**, 49-62. (In Russ.)
- Butterfield D.A., Massoth G.J. (1994) Geochemistry of north Cleft segment vent fluids: Temporal changes in chlorinity and their possible relation to recent volcanism. *J. Geophys. Res.*, **99**, 4951-4968.
- Cook T., Stakes D. (1995) Biogeological mineralization in deep-sea hydrothermal deposits. *Science*, **267**, 1975-1979.
- Corliss J., Dymond J., Gordon L.I., Edmond J.M. et al. (1979) Submarine Thermal Springs on the Galápagos Rift. *Sci. Magaz.*, **203**(4385), 1073-1083. <https://doi.org/10.1126/science.203.4385.1073>
- Doe B.R. (1994) Zinc, copper, and lead in mid-ocean ridge basalts and the source rock control on Zn/Pb in ocean-ridge hydrothermal deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2215-2223.
- Embley R.W., Johansson J.R., Perfit M.R. et al. (1988) Submersible investigation of an extinct hydrothermal system on the Galapagos Ridge: sulfide, mounds, stockwork zone, and differentiated lavas. *Can. Mineral.*, **26**, 517-539.
- Fouquet Y., Juniper S.K. (1988) Filamentous iron-silica deposits from modern and ancient hydrothermal sites. *Can. Mineral.*, **26**, 859-870.
- Fouquet Y., Von Stackelberg U., Charlou J.-L. et al. (1993) Metallogenesis in back-arc environments: the Lau Basin example. *Econ. Geol.*, **88**, 2154-2181.
- Karl D.M. (1995) Ecology of free-living, hydrothermal vent microbial communities. *The microbiology deep-sea hydrothermal vents*. N. Y., CRC Press, 35-124.
- Konn C., Charlou J.L., Donval J.P. et al. (2009) Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chem. Geol.*, **258**, 299-314. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.034>
- Lebedinskii V.I. (1962) Stratum intrusions in the Taurian series and their role in the geological history of the Crimean Mountains. *Izv. AN SSSR. Ser. Geol.*, **(4)**, 32-39. (In Russ.)
- Lysenko V.I. (2019) Lava paleoflows of Triassic volcanism in the Southwestern part of the Crimean Mountains. *Scientific notes of the Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky. Geography. Geology*, **5**(3), 306-325. (In Russ.)
- Lysenko V.I., Sadykov S.A., Mikhailichenko T.V. (2022) Hydrothermal-bacterial structures with a brachiopod fauna on the surface of Tessel paleovolcano (south coast of Crimea). *Lithosphere (Russia)*, **22**(4), 497-511. (In Russ.)
- Malyshev A.I. (2015) Gas factor in endogenous processes. Ekaterinburg, RIO UB RAS Publ., 324 p. (In Russ.)
- Markhinin E.K. (1980) Volcanoes and life. Moscow, Mysl' Publ., 196 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V. (1999) Sedimentogenesis, halmyrolysis and ecology of pyrite-bearing paleohydrothermal fields. Miass, IMin UB RAS, 348 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tseluiko A.S. (2016) Hydrothermal biomorphoses of sulfide deposits: microtextures, trace elements and detec-

- tion criteria. Ekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 388 p. (In Russ.)
- Polonik N.S. (2018) Study of the gas-saturated hydrothermal fluid of the underwater volcano Piipa. *Volcanism and related processes*. Proceedings of the XXI regional scientific conference dedicated to the Day of the Volcanologist. Petropavlovsk-Kamchatsky, IVIS DVO RAN, 197-199. (In Russ.)
- Seliverstov N.I., Torokhov P.V., Egorov Yu.O. et al. (1994) Active seeps and carbonates from the Kamchatsky Gulf (East Kamchatka). *Bull. Geol. Soc. Denmark*, **41**, 50-54.
- Torokhov P.V., Taran Y.A. (1994) Hydrothermal fields of the Piip submarine volcano, Komandorsky Back-Arc Basin: Chemistry and origin of vent mineralization and bubbling gas. *Bull. Geol. Soc. Denmark*, **41**, 55-64.
- Verati C., De Donato P., Prieur D., Lancelot J. (1999) Evidence of bacterial activity from micrometerscale layer analyses of black-smoker sulfide structures (Pito Seamount Site, Easter microplate). *Chem. Geol.*, **158**(3-4), 257-269. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00054-6)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2011) Geochemical indicators of lithogenesis (lithological geochemistry). Syktyvkar, Geoprint Publ., 742 p. (In Russ.)

Типизация глинисто-кремнистых отложений березовской свиты (на примере скважин Харампурского месторождения)

Е. С. Климова, К. Н. Чертина, М. А. Александров,
А. В. Соловьёва, Н. Н. Аржиловская

ООО “Тюменский нефтяной научный центр”, 625048, г. Тюмень, ул. Максима Горького, 42,
e-mails: esklimova@tnnc.rosneft.ru, knchertina@tnnc.rosneft.ru, maaleksandrov@tnnc.rosneft.ru,
avsolovyova@tnnc.rosneft.ru, nnarzhilovskaya@tnnc.rosneft.ru

В редакцию поступила 23.08.2022 г., принята к печати 13.01.2023 г.

Объект исследования. Глинисто-кремнистые отложения березовской свиты коньяк-сантон-кампанского возраста трех скважин Харампурского месторождения. **Цель работы** – изучение минеральных и структурных характеристик кремневой матрицы для разделения кремневых пород на литотипы, а именно на силициты и собственно опоки. **Методы.** Наиболее эффективными видами исследований для достижения данной цели стали рентгеноструктурный анализ и растровая электронная микроскопия. **Результаты и выводы.** Основными критериями для разделения кремневых пород на литотипы являются содержание опал-кристобалит-тридимитовой фазы и ее структурное состояние, которое количественно характеризуется коэффициентом степени структурного совершенства К (по данным рентгеноструктурного анализа) и на качественном уровне подтверждается различием ее морфологических типов (по данным растровой электронной микроскопии). Также установлена взаимосвязь пористости кремневых пород с микроструктурой кремневой матрицы.

Ключевые слова: березовская свита, опока, кремневые породы, свободный кремнезем, ОКТ-фаза, степень структурного совершенства, леписферы

Typification of clay-siliceous deposits of the Berezovskaya formation (on the example of wells of the Kharampurskoye field)

Evgenia S. Klimova, Kseniya N. Chertina, Maksim A. Alexandrov,
Anna V. Solovieva, Natalya N. Arzhilovskaya

ООО “Tyumen Oil Research Center”, 42 Maxim Gorky st., Tyumen 625048, Russia,
e-mails: esklimova@tnnc.rosneft.ru, knchertina@tnnc.rosneft.ru, maaleksandrov@tnnc.rosneft.ru,
avsolovyova@tnnc.rosneft.ru, nnarzhilovskaya@tnnc.rosneft.ru

Received 23.08.2022, accepted 13.01.2023

Research subject. Clay-siliceous deposits of the Berezovskaya formation of the Cognac-Santon-Campanian age in three wells of the Kharampur deposit. **Aim.** To study the mineral and structural characteristics of the flint matrix for the separation of flint rocks into lithotypes, namely, silicites and flakes per se. **Methods.** X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. **Results and conclusions.** The main criteria for the separation of flint rocks include the content of the opal-cristoballite-tridimite phase and its structural state, which is quantitatively characterized by the coefficient of structural perfection K (according to the X-ray diffraction) and, at the qualitative level, is confirmed by the difference in its morphological types (according to the scanning electron microscopy). The relationship between the porosity of flint rocks and the silicon matrix microstructure was also established.

Keywords: Berezovskaya formation, flask, high flint rocks, free silica, OCT phase, degree of structural perfection, lepispheres

Для цитирования: Климова Е.С., Чертина К.Н., Александров М.А., Соловьёва А.В., Аржиловская Н.Н. (2023) Типизация глинисто-кремнистых отложений березовской свиты (на примере скважин Харампурского месторождения). *Литосфера*, 23(2), 197–208. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-197-208>

For citation: Klimova E.S., Chertina K.N., Alexandrov M.A., Solovieva A.V., Arzhilovskaya N.N. (2023) Typification of clay-siliceous deposits of the Berezovskaya formation (on the example of wells of the Kharampurskoye field). *Lithosphere (Russia)*, 23(2), 197–208. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-197-208>

© Е.С. Климова, К.Н. Чертина, М.А. Александров, А.В. Соловьёва, Н.Н. Аржиловская, 2023

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивная добыча газа сеноманских залежей Западной Сибири естественным образом приводит к уменьшению его запасов. На сегодняшний день запасы надсеноманского резервуара рассматриваются как дополнительное, а в перспективе и основное хранилище природного газа. Запасы газа экспертно оцениваются в объеме 35–60% от запасов газа в подстилающих сеноманских отложениях (Черепанов и др., 2014, 2015; Пережогин и др., 2016). Нетрадиционные для Западной Сибири глинисто-кремнистые коллекторы надсеноманской части разреза верхнего мела (коньяк-сантон-кампан) относятся к категории трудноизвлекаемых и требуют нестандартных подходов к изучению особенностей слагающих пород. Поэтому детальное изучение минералогических и структурных особенностей пород-коллекторов данной части разреза представляет собой актуальную задачу.

Объектом исследования являются породы пластов березовской свиты коньяк-сантон-кампанского возраста (рис. 1б) трех скважин Харампурского месторождения Пур-Тазовского региона Западно-Сибирской платформы. В тектоническом отношении месторождение расположено в пределах антиклинальной структуры II порядка – Харампурского малого вала – и непосредственно приурочено к Южно-Харампурскому и Северо-Харампурскому локальным поднятиям (см. рис. 1а).

Результаты системного и комплексного изучения пород березовской свиты на территории Западно-Сибирской плиты свидетельствуют о преобладании биогенно-хемогенного (Кудаманов и др., 2019) и в подчиненном отношении терригенного осадконакопления. В строении свиты прослеживаются следующие закономерности: верхнеберезовская подсвита представлена в верхней части (пласты ВБ0 и ВБ1) терригенным разрезом: алевролитами глинистыми, глинами алевроитистыми, в нижней части (пласт ВБ2) – преимущественно автохтонными кремнистыми глинами (Кудаманов и др., 2018; Глухов и др., 2021; Дистанова и др., 2022). Нижнеберезовская подсвита сложена биогенно-хемогенными породами с преобладанием силицитов, в различной степени глинистых, опок, а также кремнистых глин (см. рис. 1б).

В данной работе рассматриваются глинисто-кремнистые породы пластов ВБ2, НБ1, НБ2, НБ3 и НБ4, обладающие коллекторским потенциалом. К глинисто-кремнистым отложениям березовской свиты относятся породы с содержанием свободного кремнезема более 5–10 мас. %. Под содержанием свободного кремнезема подразумевается суммарное содержание его различных полиморфных модификаций: аморфного опала, скрытокристаллических кристобалита, тридимита, которые чаще определяются как плохо разделяемая опал-

кристобалит-тридимитовая (ОКТ) фаза, волокнистого халцедона, скрытокристаллического аутигенного кварца, частично раскристаллизованного в литогенезе (Рухин, 1961). Если диагностика обломочных и преимущественно глинистых пород не составляет труда, то разделение кремневых пород на литотипы имеет ряд неопределенностей, поэтому в работе сделан упор на изучение минерального и структурного состояния кремневой матрицы в породах березовской свиты. Цель данной работы – изучение морфологических особенностей кремнезема для разделения кремневых пород на силициты и опоки.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Глинисто-кремнистые породы березовской свиты не представляется возможным различать с помощью поляризационного микроскопа даже при максимальных увеличениях (от $\times 400$ до $\times 1000$) из-за преобладания скрытокристаллических структур (рис. 2а). Поэтому прибегают к помощи таких минералогических исследований, как рентгеноструктурный анализ (РСА) и растровая электронная микроскопия (РЭМ) (рис. 2б).

РСА позволяет выполнить количественную оценку породообразующих компонентов, а также разделить свободный кремнезем на рентгеноаморфную и кристаллическую фазы.

Исследования валового минерального состава и состава глин методом РСА выполнялись на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV с геометрией Брэгга–Брентано. При проведении анализа использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение, напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 30 мА. Съемка проводилась по точкам, максимальный угловой диапазон сканирования от 3 до 65°, шаг сканирования 0.02° по 2 Тета, экспозиция 1 с. Общий минеральный состав определялся по порошковой пробе, приготовленной на шаровой мельнице XRD-Mill McCrone с размольной garniturой из корунда (Михалкина, 2016). Идентификация и количественное определение веществ выполнялись в программном комплексе PDXL 2 с использованием эталонных дифрактограмм индивидуальных соединений, содержащихся в международной базе дифракционных стандартов ICDD PDF-2 Release 2015, а также кристаллографической базы данных для минералов и их структурных аналогов WWW-МИНКРИСТ.

В структурном отношении ОКТ-фазу принято представлять как неразделимую смесь аморфных и скрытокристаллических модификаций кремнезема и оценивать их суммарное содержание (Фролов, 1992). Согласно гипотезе “вызревания”, на стадии диагенеза происходит трансформация кремневого осадка в виде постепенной раскристаллизации аморфного кремнезема (опала) в кристобалит-тридимитовые разности (Справочник по литоло-

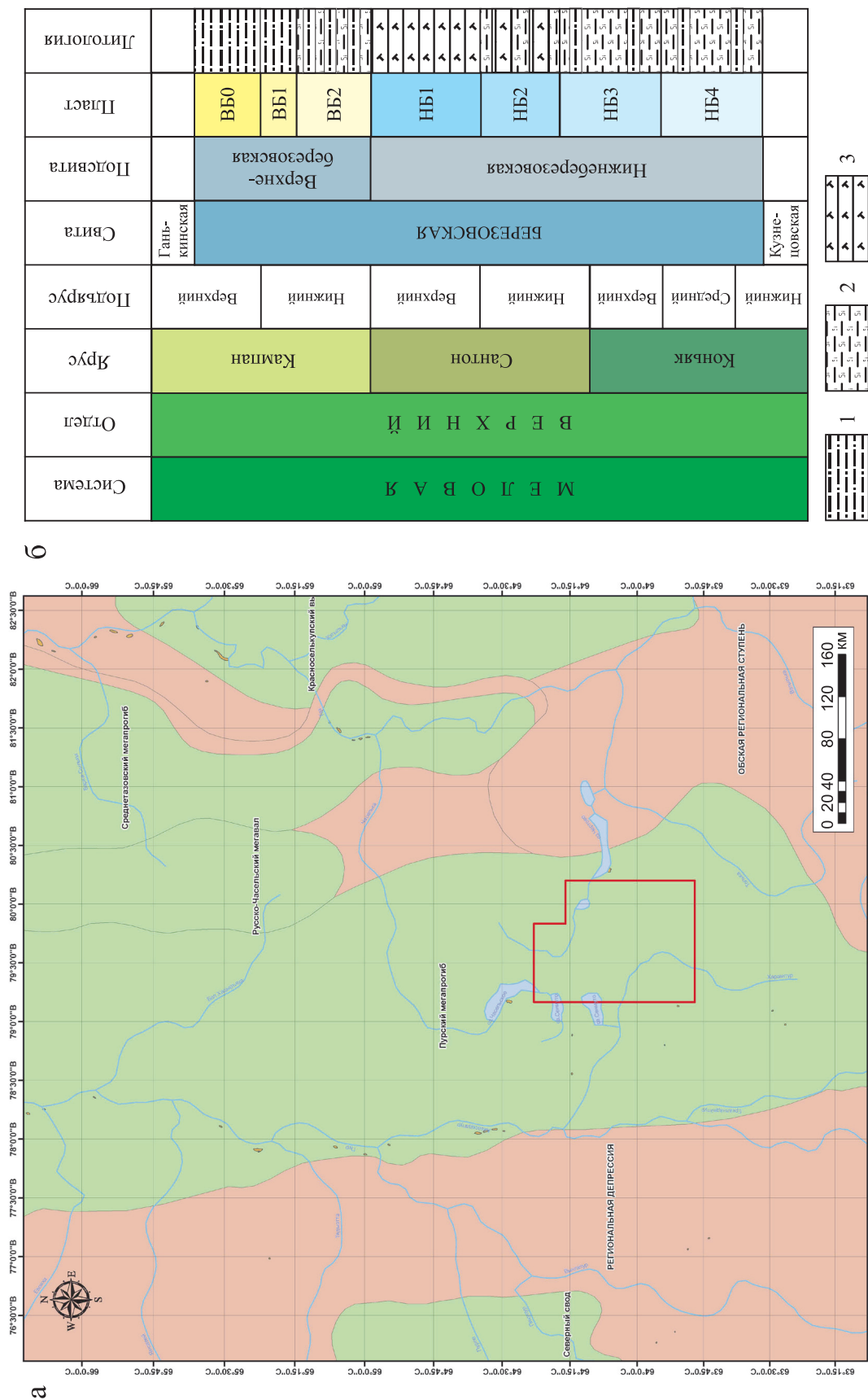


Рис. 1. Фрагмент тектонической карты юго-восточной части Западно-Сибирской платформы с лицензионными границами Харампурского месторождения (а) и фрагмент стратиграфической шкалы березовской свиты верхнего мела (б).
1 – алевролиты глинистые/глины алевроитовые, 2 – силициты, 3 – опоки.

Fig. 1. Fragment of the tectonic map of the southeastern part of the West Siberian Platform with the license boundaries of the Kharampurskoye field (a) and fragment of the stratigraphic scale of the Berezovskaya formation of the Upper Cretaceous (b).
1 – clayey siltstones/silty clays, 2 – silicites, 3 – flakes.

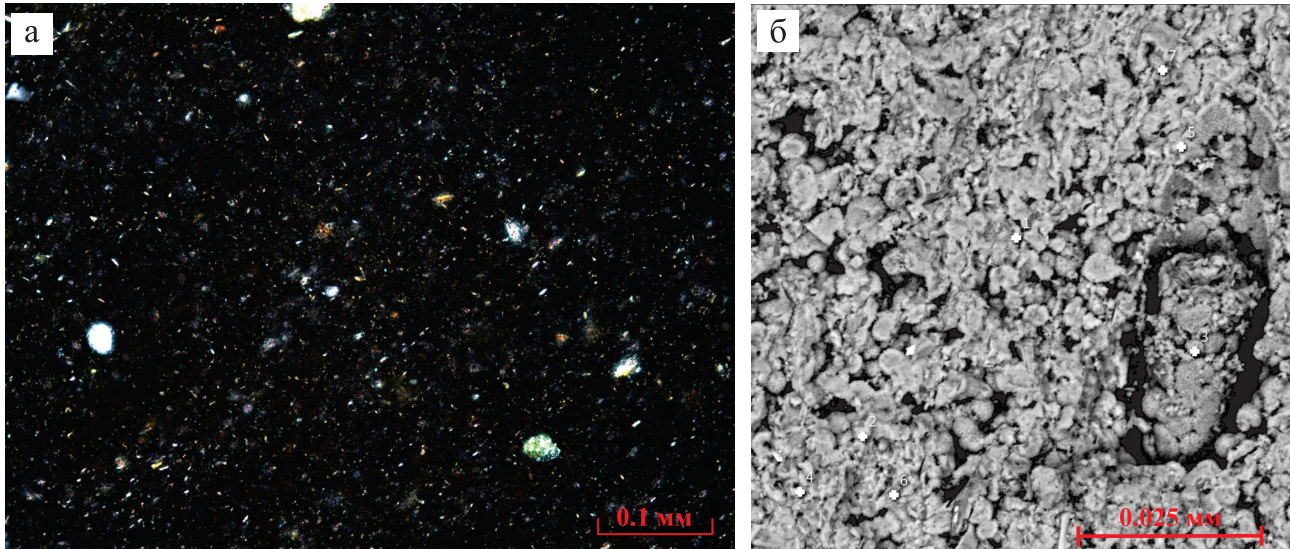


Рис. 2. Скрытокристаллическая структура полуизотропной кремневой матрицы в поляризационном микроскопе в скрещенных николях при $\times 200$ (а) и глобулярная микроструктура кремневой матрицы в растровом электронном микроскопе при $\times 1500$ (б).

Fig. 2. Cryptocrystalline structure of a semi-isotropic silicon matrix in a polarizing microscope in crossed nichols at $\times 200$ magnification (a) and globular microstructure of a silicon matrix in a scanning electron microscope at $\times 1500$ magnification (b).

гии, 1983). Таким образом, структура ОКТ-фазы может иметь разные морфологические типы. Для понимания различий в структуре ОКТ-фазы необходимо определить соотношение ее аморфной и кристаллической составляющих, другими словами, степень ее структурного совершенства (или степень структурной упорядоченности).

При изучении полиморфных модификаций кремнезема И.И. Плюснин (1983) было предложено использовать коэффициент K (степень структурного совершенства/степень структурной упорядоченности), рассчитываемый по формуле: $K = \frac{10c}{d}$, где c – ширина основного кристобалитового пика 4.13–4.06 Å на уровне 2/3 его интенсивности, d – интенсивность характеристического пика. Данный коэффициент количественно характеризует степень структурного совершенства ОКТ-фазы.

Следующим, не менее значимым, методом диагностики кремневой составляющей является метод РЭМ, который позволяет изучить кремневую матрицу с преобладанием ОКТ-фазы с точки зрения ее морфологических особенностей и особенностей пустотного пространства. Пробоподготовка проводилась по следующей схеме: предварительно проэкстрагированный образец горной породы с помощью электропроводящего клея приклеивали на подложку, помещали в вакуумный пост, где происходило напыление на поверхность образца углеродной пленки, необходимой для снятия поверх-

ностных электрических зарядов. После напыления подложки с образцами помещали в камеру растрового электронного микроскопа, где создавался поверхностный “дубликат” рельефа образца. Анализ проводился при увеличении от 1500 до 5000.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На основе РСА пород трех скважин (табл. 1) установлено, что породы с содержанием порообразующего кремнезема (ОКТ-фазы) более 10 мас. % сосредоточены в основном в пластах нижнеберезовской подсвиты (НБ1, НБ2, НБ3, редко в НБ4), незначительно присутствуют в подошве верхнеберезовской подсвиты (пласт ВБ2).

По результатам рентгеноструктурных исследований выделено три типа ОКТ-фазы с разной степенью структурного совершенства (рис. 3). Разделение на типы фиксировалось на дифрактограммах по соотношению высоты характеристических пиков ОКТ-фазы и кварца. Пониженные значения коэффициента структурного совершенства K свидетельствуют о более кристаллической структуре, т. е. преобладании кристобалит-тридимитовой составляющей, а высокие – о повышенном содержании аморфного опала.

По результатам исследований построен график зависимости коэффициента структурного совершенства от содержания ОКТ-фазы в пластах (рис. 4). Проанализировав взаимосвязь коэффициента структурного совершенства с содержанием

Таблица 1. Среднее содержание минеральных компонентов по пластам в скважинах Харампурского месторождения по данным PCA, мас. %

Table 1. The average content of mineral components data on formations in the wells of the Kharampurskoye field according to the RSA, wt %

Скважина	Пласт	Сумма кварца и полевых шпатов (Q + ПШ)	ОКТ-фаза	Сумма глин	Глауко-нит	Пирит	Каль-цит	Сидерит	Цеолит	Ангидрит/доломит
Харампурская скв. 1	ВБ2	34.3	12.5	42.1	7.1	2.5	0.8	0.9	0.0	0.0
	НБ1	24.7	57.1 (33–74.4)*	11.6 (5.1–22.8)	4.2 (1–9)	1.9 (0–5.2)	0.0	0.4 (0–1.3)	0.0	0.0
	НБ2	28.6	47.4 (25.7–60.1)	14.4 (10.5–18.8)	4.6 (2.5–10.2)	0.8 (1.8–2.3)	0.0	2.1 (0–4)	2.1 (0–10.6)	0.0
	НБ3	48.5	20.8	10.6	4.4	3.2	0.0	2.8	9.7	0.0
	НБ4	51.5	0.0	21.6	7.0	4.8	1.6	4.9	7.3	1.3
Харампурская скв. 2	ВБ2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	НБ1	15.9	70.8 (61.9–78.8)	8.2 (5.6–10.4)	4 (1.8–5.2)	1 (0–1.7)	0.0	0.2 (0–0.9)	0.0	0.0
	НБ2	29.7	38.9 (24.2–55.7)	17.3 (8–27.2)	6 (4–13.4)	2.8 (1–8.8)	0.0	2.5 (0–5.1)	2.8 (0–9.2)	0.0
	НБ3	45.0	20.5	15.6	5.2	2.6	0.0	3.4	7.9	0.0
	НБ4	42.6	18.2	21.3	3.7	2.3	0.4	3.4	8.2	0.0
Харампурская скв. 3	ВБ2	32.8	22.8 (12.7–35.3)	29.9 (20–40.3)	7.8 (4.8–10.5)	3.4	0.0	3.3		0.0
	НБ1	21.0	53.4 (24.2–67.1)	16.1 (11.6–30.1)	6.2 (0–10)	2.8 (0–4.6)	0.0	0.0	0.0	0.0
	НБ2	28.0	31.9 (10.8–45.3)	25.1 (7.7–32.2)	9.3 (6–13.3)	4.3 (2.4–8.3)	0.0	0.5 (0–5.2)	0.8 (0–10)	0.0
	НБ3	32.1	18.5	22.3	7.7	4.2	0.0	4.9	10.3	0.0
	НБ4	53.4	0.0	32.8	3.2	3.9	0.0	2.9	3.8	0.0

Примечание. *В скобках указаны граничные значения содержания минерального компонента.

Note. *The boundary values of the OCT phase content are indicated in parentheses.

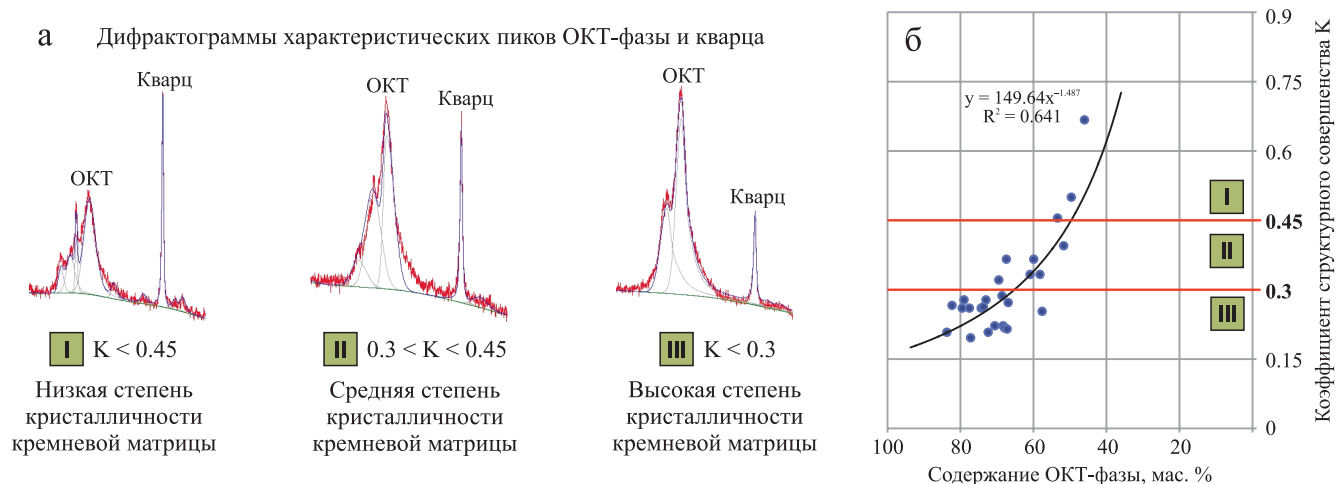


Рис. 3. Дифрактограммы рентгеноструктурных исследований для различных типов ОКТ-фазы (а) и график зависимости коэффициента структурного совершенства от содержания ОКТ-фазы (б).

Fig. 3. Diffractograms of X-ray diffraction studies for various types of OCT phase (a) and graph of the dependence of the structural perfection coefficient on the content of the OCT phase (б).

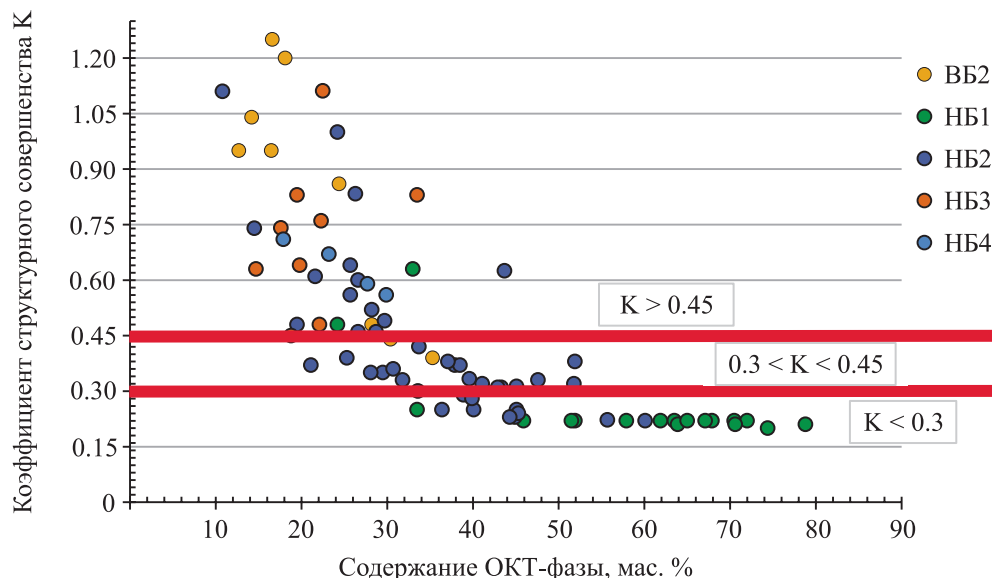


Рис. 4. Взаимосвязь коэффициента структурного совершенства и содержания ОКТ-фазы по пластам.

Fig. 4. Relationship of the structural perfection coefficient and the OCT phase content across the layers.

ОКТ-фазы, можно сделать следующие выводы: 1) породы с ОКТ-фазой сильно разнятся по ее структурному совершенству; 2) породы с повышенным содержанием ОКТ-фазы (более 45–50 мас. %) отличаются более высоким ее структурным совершенством и сконцентрированы в пласте НБ1, незначительно в НБ2 (в верхах); 3) породы со средними значениями ОКТ-фазы (примерный диапазон 30–50 мас. %) и средней степенью структурной упорядоченности отмечаются преимущественно в пласте НБ2, очень редко в НБ3 и ВБ2; 4) диапазон с низким содержанием в породах ОКТ-фазы (30 мас. % и менее) и низкими значениями структурного совершенства фиксируется в пластах ВБ2, НБ3 и НБ4.

В растровом электронном микроскопе кремневые породы со структурным коэффициентом менее 0.3 имеют преимущественно леписферовую (глобулярную, “ёжиковую”) микроструктуру матрицы. Леписферы – глобулы с неоднородным строением, состоят из внутреннего опалового ядра и внешней оторочки, образованной сплошной системой ребристых, пластинчатых кристаллов кристобалита, тридимита (Муравьев, 1975). Размер леписфер достигает 5–6 мкм, они образуют довольно пористый агрегат с субизометричными микропорами размером до 2.0–2.6 мкм (рис. 5д, е).

Породы со структурным коэффициентом более 0.45 сложены однонаправленно ориентированными хлопьевидными индивидами кремнезема размером до 4–5 мкм, образующими агрегат без явных кристаллографических очертаний отдельных индивидов. Форма хлопьевидных индивидов матрицы

определяет характерную щелевидную форму микропор длиной до 1.5–2.0 мкм, а плотный характер упаковки приводит к изоляции и уменьшению количества эффективных микропор (рис. 5а, б).

В переходных разностях со структурным коэффициентом $0.3 < K < 0.45$ в электронном микроскопе наблюдаются как хлопьевидные, так и леписферовые (глобулярные) формы индивидов кремнезема. Смешанная структура кремневой матрицы обуславливает присутствие щелевидных и субизометричных микропор (рис. 5в, г).

Таким образом, каждый диапазон структурного коэффициента K характеризуется определенными морфологическими особенностями кремневой матрицы. Повышенное содержание кристаллической составляющей в ОКТ-фазе определяет леписферовую структуру. В свою очередь, леписферовая структура имеет более рыхлую упаковку индивидов и характеризуется повышенным содержанием микропор.

В источниках можно встретить различные термины для кремневых пород (свободного кремнезема более 50 мас. %), их называют глинисто-кремневыми, кремнистыми породами, опоковидными силицитами или опоками, в разной степени глинистыми.

Согласно общепринятой классификации осадочных пород (Шванов и др., 1998), биогенно-хемогенные породы березовской свиты в зависимости от содержания основных породообразующих компонентов (глинистого и кремнистого) подразделяются на: *глины* кремнистые (с содержанием свободного кремнезема от 5 до 25 мас. %) до

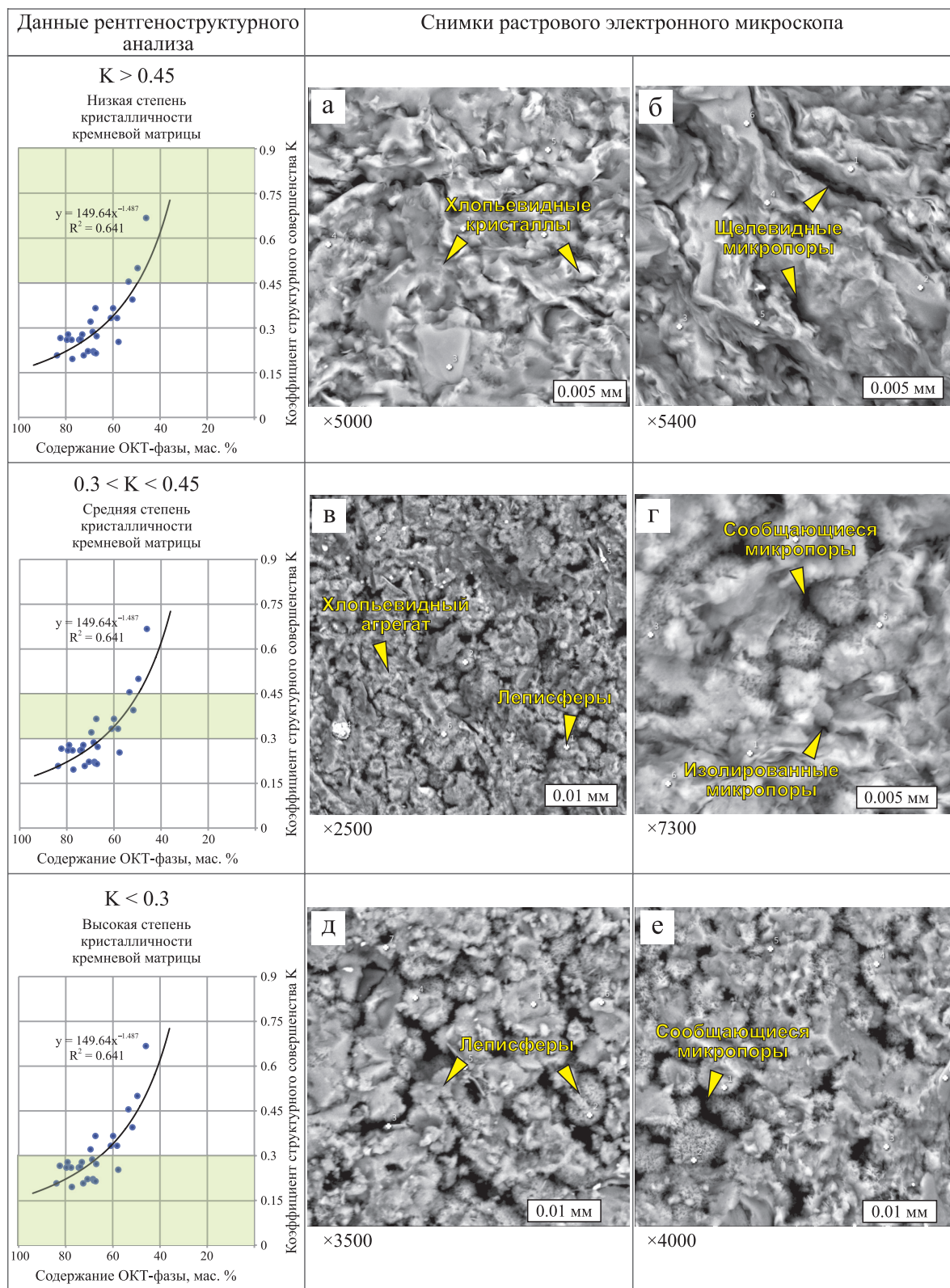


Рис. 5. Сводная таблица диапазонов коэффициента структурного совершенства (по данным РСА) и соответствующих им морфологических особенностей кремневой матрицы (данные РЭМ).

а – агрегат кремнезема преимущественно хлопьевидных форм, б – хлопьевидный микроагрегат кремнезема с изолированными щелевидными микропорами, в – агрегат кремнезема хлопьевидных и леписферовых форм, г – хлопьевидно-леписферовый агрегат кремнезема с соединяющимися и изолированными микропорами, д – агрегат кремнезема преимущественно леписферовых форм, е – леписферовый агрегат кремнезема с соединяющимися микропорами.

Fig. 5. Summary table of the ranges of the structural perfection coefficient (according to the RSA data) and the corresponding morphological features of the silicon matrix (SEM data).

a – silica aggregate of predominantly flocculent forms, б – flocculent microaggregate of silica with isolated slit-like micropores, в – silica aggregate of flocculent and lepisphere forms, г – flocculent-lepisphere silica aggregate with communicating and isolated micropores, д – silica aggregate of predominantly lepisphere forms, е – lepisphere aggregate of silica with communicating micropores.

кремневых (от 25 до 50 мас. %) и *силициты* (свободного кремнезема более 50 мас. %), в различной степени глинистые. В группу силицитов входят выделяющиеся в данных отложениях опоки, в различной степени глинистые, диагностика которых вызывает затруднения при макро- и микроописании кернa в связи с их скрытокристаллическими структурами.

На текущий момент в опубликованной литературе под *опоками* понимают породы опал-кристобалитового состава абиогенной (аморфной, глобулярной, скрытокристаллической) или реликтово-биоморфной структуры, легкие, с высокой пористостью (30–40%), объемной плотностью 1.3–1.8 г/см³. К *кремневым* относят плотные породы кварц-халцедонового и, в меньшей степени, опалового состава преимущественно с крипто-, микро- и тонкокристаллической структурами, иногда с присутствием аморфной и сферолитоподобной структур (Кузнецов, 2007).

С целью разделения кремневых пород на силициты и опоки были установлены граничные диапазоны содержания ОКТ-фазы с учетом ее морфологических и плотностных характеристик.

Из имеющегося массива данных (88 образцов) по высококремневым породам пластов березовской свиты проводилась выборка образцов с обязательным наличием результатов всех исследований: петрофизических и минералогических, таких как РСА, РЭМ, фильтрационно-емкостных свойств пород, с петрографическим описанием шлифов.

На рис. 5 обозначены отличительные особенности пород по содержанию ОКТ-фазы в кремнистой матрице и степени ее структурного совершенства.

Для разделения на литотипы по данным анализов 76 образцов построены графики: зависимости объемной плотности от содержания ОКТ-фазы (рис. 6а), взаимосвязи минералогической и объемной плотности (рис. 6б) и зависимости объемной плотности от коэффициента структурного совершенства (рис. 6в).

На графике зависимости объемной плотности от содержания ОКТ-фазы (см. рис. 6а) выделяется группа образцов с содержанием ОКТ-фазы более 45 мас. % и пониженными значениями объемной плотности $P_{об}$ – менее 1.70 г/см³ и редко до 1.8 г/см³, что характерно для опок. В этой группе образцов также фиксируются пониженные значения минералогической плотности $P_{мин}$ – до 2.35 г/см³ (см. рис. 6б).

При построении зависимости объемной плотности от коэффициента структурной упорядоченности (см. рис. 6в) данная группа образцов с пониженными плотностными характеристиками и повышенными значениями ОКТ-фазы (см. рис. 6а) попадает в диапазон коэффициента структурной упорядоченности со значением менее 0.3 (см. рис. 6в).

Таким образом, “опоками” (при наличии глинистой составляющей – “опоками глинистыми”; см. рис. 6, 7) предлагаем называть кремневые породы, характеризующиеся не только повышенным содержанием ОКТ-фазы и пониженными плотностными характеристиками (объемной и минералогической плотностью), но и низкими значениями коэффициента структурной упорядоченности (ОКТ-фаза > 45 мас. %; $P_{об} < 1.70$ г/см³, редко до 1.8 г/см³; $K < 0.3$), указывающими на особенности морфологического строения кремневой матрицы, а именно на преобладание леписферовых структур.

Кремневые породы, которые не соответствуют перечисленным выше параметрам, следует называть общепринятым термином “силицит” (GEOLIB.NET. Справочник по геологии), с учетом глинистой составляющей – “силицитом глинистым” (см. рис. 6, 7), со следующими параметрами: ОКТ-фаза 15–45 мас. %, $K > 0.3$, $P_{об} > 1.8$ г/см³. Для них будет характерна смешанная хлопьевидно-леписферовая микроструктура до перехода в хлопьевидную.

В кремнистых глинах (см. рис. 7) содержание ОКТ-фазы менее 20 мас. %, $K > 0.45$, характерны повышенные плотностные значения ($P_{об} > 1.85$ г/см³) и преобладание хлопьевидных структур.

В глинисто-кремнистых породах, вскрытых разными скважинами, пограничные значения, выделенные для литотипов (табл. 2), будут незначительно варьировать в связи с присутствием и различным содержанием других компонентов: обломочной составляющей, глины, биогенных остатков, глауконита, цеолита.

При сопоставлении пористости (K_n , %) выделенных литотипов очевидно, что наилучшими коллекторскими свойствами обладают опоки (рис. 8). Значения K_n опок доходят до 35%, что обусловлено морфологией кремневой матрицы, а именно преобладанием леписферовых структур с более рыхлой упаковкой сферических индивидов (см. рис. 5д, е). Значения K_n для пород со структурным коэффициентом более 0.3, характерным для силицитов и кремнистых глин, не превышают 25–28%, что

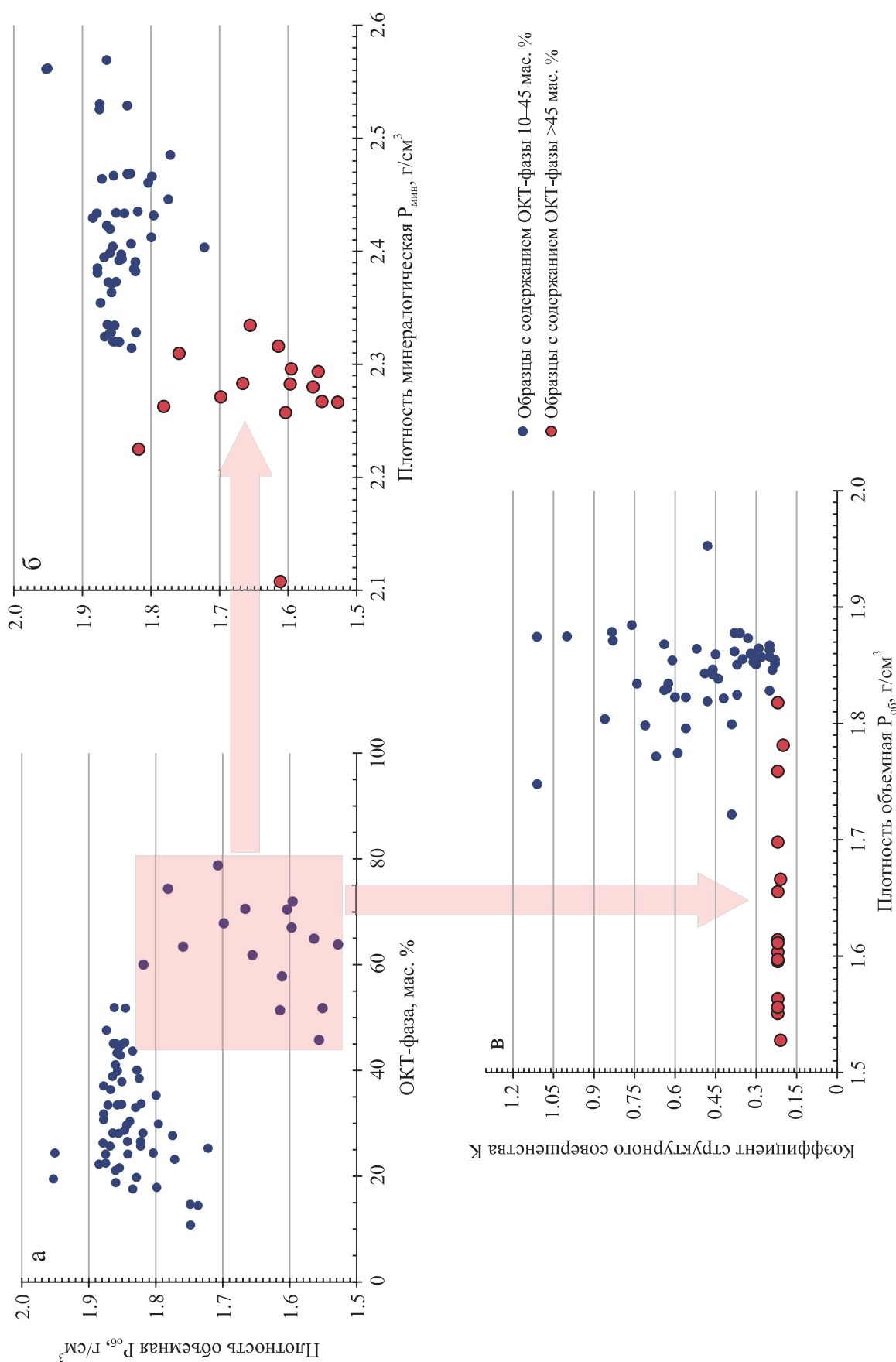


Рис. 6. Графики зависимости объемной плотности от содержания ОКТ-фазы (а), взаимосвязи объемной и минералогической плотности (б) и зависимости объемной плотности от коэффициента структурного совершенства (в).

Fig. 6. A graphs of the dependence of volume density on the content of the OGT phase (a), of the relationship between volume and mineralogical densities (б) and of the dependence of volume density on the coefficient of structural perfection (в).

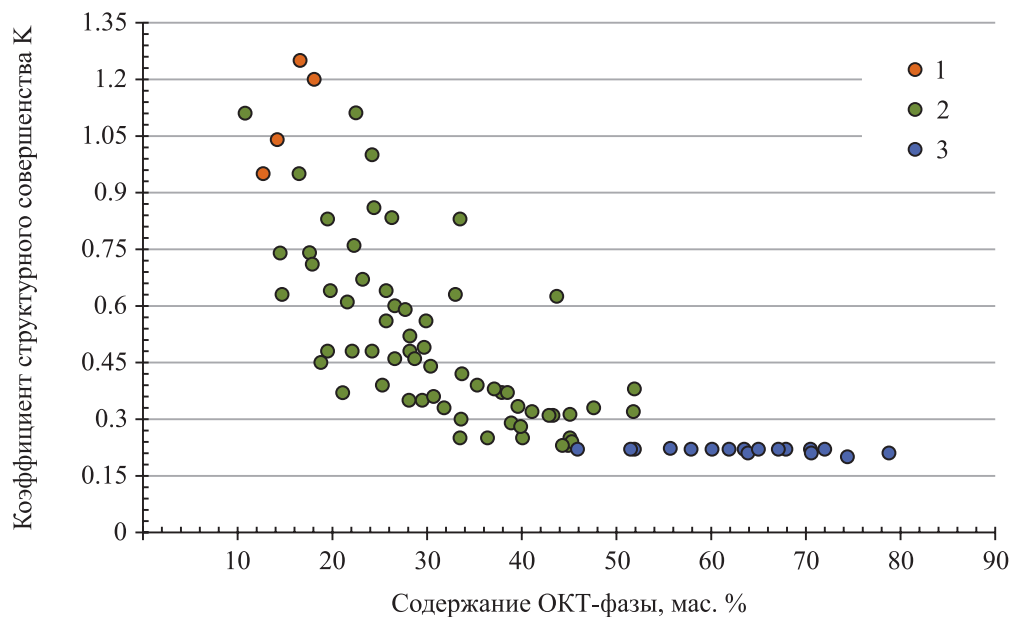


Рис. 7. Взаимосвязь коэффициента структурного совершенства и содержания ОКТ-фазы по литотипам.
1 – кремнистые глины, 2 – силициты, 3 – опоки.

Fig. 7. Relationship of structural perfection coefficient and OCT phase content by lithotypes.
1 – siliceous clays, 2 – silicites, 3 – flakes.

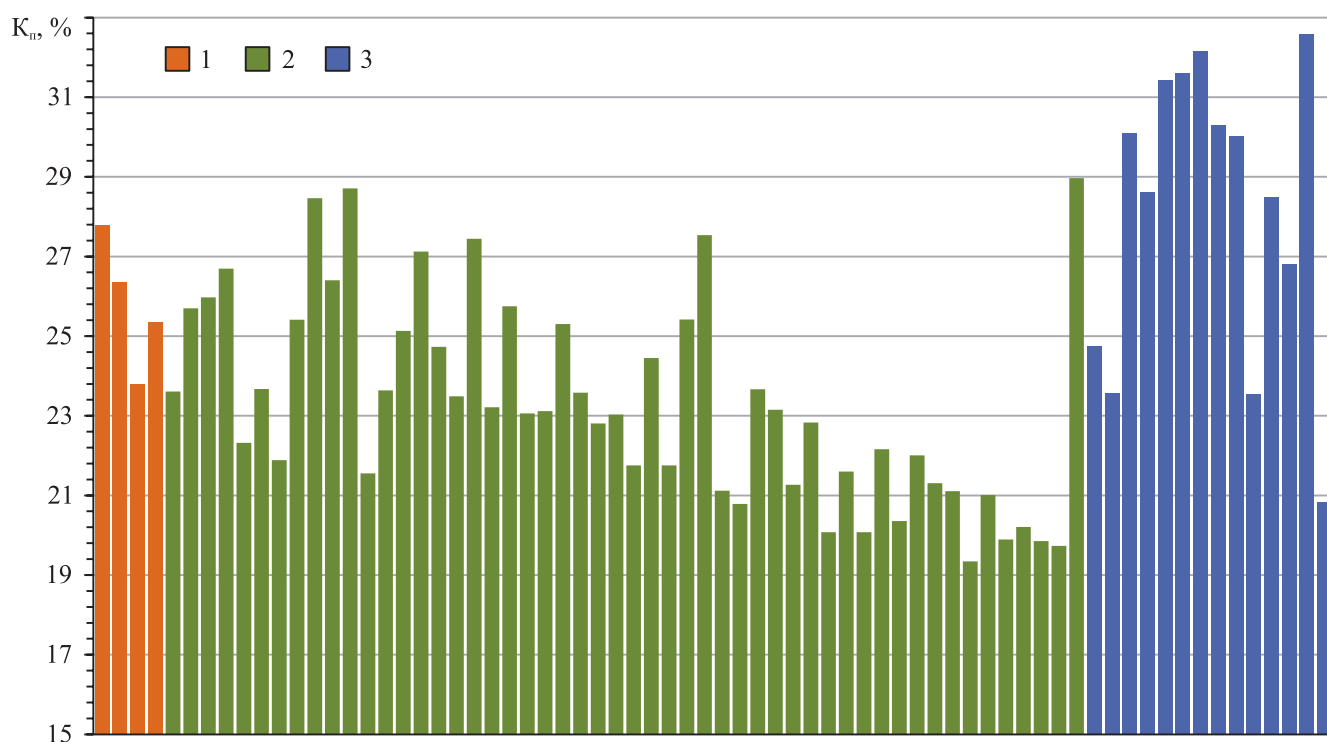


Рис. 8. Гистограмма распределения коэффициента пористости по литотипам.
1 – кремнистые глины, 2 – силициты, 3 – опоки.

Fig. 8. Histogram of porosity coefficient distribution by lithotypes.
1 – siliceous clays, 2 – silicites, 3 – flakes.

Таблица 2. Типизация глинисто-кремнистых пород Харампурского месторождения

Table 2. Typification of clay-siliceous rocks of the Kharampur deposit

Литотип	Свободный кремнезем, мас. %	ОКТ-фаза, мас. %	Коэффициент структурного совершенства К	Плотность объемная $P_{об}$, г/см ³	Плотность минералогическая $P_{мин}$, г/см ³	Морфологическая характеристика кремнистой матрицы
Опоки/ опоки глинистые	>70	>45–50	$K < 0.3$	<1.70 Редко до 1.8	2.10–2.32	Леписферовая хлопьевидно- леписферовая
Силициты/ силициты глинистые	>50	15–45	$0.3 < K < 0.45$ $K > 0.45$	1.80–1.95	2.35–2.57	Леписферово- хлопьевидная хлопьевидная
Кремнистые глины	<50	10–20	$K > 0.45$ (при наличии ОКТ-фазы)	1.85–1.94	2.52–2.64	Хлопьевидная

обусловлено более плотной конформной упаковкой хлопьевидных индивидов кремневой матрицы (см. рис. 5а, б).

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. С применением метода рентгеноструктурного анализа кремневые породы можно разделить на силициты и опоки по таким минералогическим параметрам, как содержание в породе ОКТ-фазы и степени ее структурного совершенства.

2. При изучении кремневых пород с помощью электронного микроскопа подтверждено различие микроструктур кремневой матрицы в опоках и силицитах.

3. Содержание микропор зависит от особенностей микроструктуры кремневой матрицы. Наиболее высокие значения пористости характерны для пород со структурным коэффициентом $K < 0.3$ (опоки).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глухов Т.В., Кудаманов А.И., Новоселова М.Ю. (2021) Происхождение кремневого вещества в отложениях нижней части верхнеберезовской свиты Западной Сибири. *Тюмень 2021. Управление недрами как кросс-функциональный процесс*. Мат-лы 7-й науч.-практ. конф. по разведке нефти и газа. М.: ЕАГЕ Геомодель, 57-61.
- Дистанова Л.Р., Насонова Н.В., Кудаманов А.И. (2022) Геологическое строение и перспективы газоносности отложений верхнеберезовской подсвиты кампанского возраста позднего мела на примере одного из месторождений Западной Сибири. *Геология нефти и газа*, (5), 5-16.
- Кудаманов А.И., Агалаков С.Е., Маринов В.А., Новоселова М.Ю., Глухов Т.В. (2018) К вопросу об условиях седиментации кампана (верхний мел) Западной Сибири. *Нефтяная провинция*, 4(16), 35-54.
- Кудаманов А.И., Карих Т.М., Агалаков С.Е., Маринов В.А. (2019) Хэяхинская пачка опок и перекрывающие кремнисто-глинистые отложения (верхний мел, Западная Сибирь). Особенности строения. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, (11), 21-30.
- Кузнецов В.Г. (2007) Литология. Осадочные горные породы и их изучение. М.: Недра-Бизнесцентр, 511 с.
- Михалкина О.Г. (2016) Применение метода рентгеновской дифракции для исследования керна и техногенных продуктов. *Вести газовой науки*, (4), 96-107.
- Муравьев В.И. (1975) О природе глобулярного опала в опоках и трепелах. *Докл. АН СССР*, 222(3), 684-686.
- Пережогин А.С., Нежданов А.А., Смирнов А.С. (2016) Перспективы освоения сенонского газоносного комплекса севера Западной Сибири. *Экспозиция Нефть Газ*, (6), 42-45.
- Плюснина И.И. (1983) Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре. М.: Изд-во МГУ, 225 с.
- Рухин Л.Б. (1961) Основы литологии. Учение об осадочных породах. Л.: Гос. науч.-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной л-ры, 781 с.
- Справочник по литологии. (1983) (Под ред. Н.В. Вассоевича и др.). М.: Недра, 509 с.
- Фролов В.Т. (1992) Литология. Кн. 1. М.: Изд-во МГУ, 336 с.
- Шванов В.Н., Фролов В.Т., Сергеева Э.И. и др. (1998) Систематика и классификации осадочных пород и их аналогов. СПб.: Недра, 352 с.
- Черепанов В.В., Меньшиков С.Н., Варягов С.А., Оглодков Д.Ю., Бондарев В.Л., Гудзенко В.Т., Миротворский М.Ю., Клокова В.П. (2015) Проблемы оценки нефтегазоперспективности отложений нижнеберезовской подсвиты севера Западной Сибири. *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, (2), 11-26.
- Черепанов В.В., Пятницкий Ю.И., Хабибуллин Д.Я., Ситдииков Н.Р., Варягов С.А., Нерсесов С.В., Оглодков Д.Ю. (2014) Перспективы наращивания ресурсной базы газовых месторождений на поздней стадии разработки путем изучения промышленного потенциала нетрадиционных коллекторов надсенноманских отложений. *Геология и нефтегазоносность Западно-*

- Сибирского мегабассейна (опыт, инновации). Мат-лы 9-й Междунар. науч.-техн. конф. Т. 2. Тюмень: ТюмГНГУ, 28-36.
- GEOLIB.NET. Справочник по геологии. Кремнистые породы. https://www.geolib.net/litology/kremnistye_porody.html
- ### REFERENCES
- Cherepanov V.V., Men'shikov S.N., Varyagov S.A., Oglochkov D.Yu., Bondarev V.L., Gudzenko V.T., Mirotvorskii M.Yu., Klokova V.P. (2015) Problems of assessing the oil and gas potential of deposits of the Lower Berezovskaya subsurface of the North of Western Siberia. *Geologiya, Geofizika i Razrabotka Neftnykh i Gazovykh Mestorozhdenii*, (2), 11-26. (In Russ.)
- Cherepanov V.V., Pyatnitskii Yu.I., Khabibullin D.Ya., Sitdikov N.R., Varyagov S.A., Nersesov S.V., Oglochkov D.Yu. (2014) Prospects for increasing the resource base of gas fields at a late stage of development by studying the industrial potential of unconventional reservoirs of the Suprasomanian deposits. *Geology and oil and gas potential of the West Siberian megabasin (experience, innovations)*. Materials of the 9th International Scientific and Technical Conference. V. 2. Tyumen, TyumGNGU, 28-36. (In Russ.)
- Distanova L.R., Nassonova N.V., Kudamanov A.I. (2022) Geological structure and prospects of gas-bearing deposits of the Upper Berezovskaya sub-formation of the Campanian age of the Late Cretaceous on the example of one of the deposits of Western Siberia. *Geologiya Nefti i Gazy*, (5), 5-16. (In Russ.)
- Frolov V.T. (1992) Lithology. Book 1. Moscow, Publishing House of Moscow State University, 336 p. (In Russ.)
- Glukhov T.V., Kudamanov A.I., Novoselova M.Yu. (2021) The origin of flint matter in the sediments of the lower part of the Upper Berezovskaya formation of Western Siberia. *Tyumen 2021. Natural resources management as a cross-functional process*. Materials of the 7th Scientific and Practical Conference on Oil and Gas Exploration. Moscow, EAGE Geomodel Publ., 57-61. (In Russ.)
- Handbook of Lithology. (1983) (Ed. N.V. Vassoevich et al.). Moscow, Nedra Publ., 509 p. (In Russ.)
- Kudamanov A.I., Agalakov S.E., Marinov V.A., Novoselova M.Yu., Glukhov T.V. (2018) On the question of the conditions of sedimentation of the Campana (Upper Cretaceous) Western Siberia. *Neftyanaya Provintsiya*, 4(16), 35-54. (In Russ.)
- Kudamanov A.I., Karikh T.M., Agalakov S.E., Marinov V.A. (2019) Heyakhinskaya pack of flakes and overlapping siliceous-clay deposits (Upper Cretaceous, Western Siberia). Features of the structure. *Geologiya, Geofizika i Razrabotka Neftnykh i Gazovykh Mestorozhdenii*, (11), 21-30. (In Russ.)
- Kuznetsov V.G. (2007) Lithology. Sedimentary rocks and their study. Moscow, Nedra-Biznestsentr Publ., 511 p. (In Russ.)
- Mikhalkina O.G. (2016) Application of the X-ray diffraction method for the study of core and technogenic products. *Vesti Gazovoi Nauki*, (4), 96-107. (In Russ.)
- Murav'ev V.I. (1975) On the nature of globular opal in opals and trepels. *Dokl. AN SSSR*, 222(3), 684-686. (In Russ.)
- Perezhogin A.S., Nezhdanov A.A., Smirnov A.S. (2016) Prospects for the development of the Senon gas-bearing complex in the north of Western Siberia. *Expozitsiya Neft' Gaz*, (6), 42-45. (In Russ.)
- Plyusnina I.I. (1983) Metamorphic reactions of low-temperature silica in the Earth's crust. Moscow, Publishing House of Moscow State University, 225 p. (In Russ.)
- Rukhin L.B. (1961) Fundamentals of lithology. The doctrine of sedimentary rocks. Leningrad, State Scientific and Technical Publishing House of Petroleum and Mining and Fuel literature, 781 p. (In Russ.)
- Shvanov V.N., Frolov V.T., Sergeeva E.I. et al. (1998) Systematics and classifications of sedimentary rocks and their analogues. St.Petersburg, Nedra Publ., 352 p. (In Russ.)
- GEOLIB.NET. Handbook of Geology. Siliceous rocks. https://www.geolib.net/litology/kremnistye_porody.html (In Russ.)

УДК 553.086

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-209-224

Формы нахождения, взаимосвязь и генетическое значение примесей Al и Li в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия)

Л. Т. Раков¹, В. Ю. Прокофьев¹, Е. А. Минервина¹, Л. Д. Зорина²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35, e-mail: rakovlt@mail.ru

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова (ИГХ) СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а

Поступила в редакцию 19.10.2022 г., принята к печати 14.12.2022 г.

Объект исследования. Изучались закономерности распределения примесей Al и Li в золоторудном кварце. **Материал и методы.** Материалом для исследований служил кварц месторождений золота Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Определение валовых содержаний примесей Al и Li в кварце проводилось методом LA-ICP-MS, измерение концентраций изоморфной примеси Al осуществлялось методом ЭПР. Формы нахождения примеси Al устанавливались по результатам изучения ее поведения в процессе рекристаллизации кварца. Генетическое значение примесей Al и Li в кварце оценивалось с учетом генетической информации, полученной при исследовании распределения концентраций изоморфных примесей Al и Ti. **Результаты.** Обнаружено, что примесь Al присутствует в кварце в двух основных формах – в виде изоморфной примеси и сложных алюминиевых комплексов, локализованных в зонах высокой дефектности минерала. Ионы Li⁺ располагаются в структурных каналах минерала и служат ионами-компенсаторами для обеих форм нахождения примеси Al. Предполагается, что в состав сложных алюминиевых комплексов входят три иона Al³⁺ и один ион H⁺ или Li⁺. Выявлены две стадии рекристаллизации кварца, протекающие при разных температурах минералообразования. Первая из них, низкотемпературная, приводит к обогащению кварца изоморфной примесью Al. Вторая стадия, высокотемпературная, вызывает распад сложных алюминиевых комплексов. Идентификация стадий рекристаллизации может проводиться по виду взаимосвязи между валовыми концентрациями Al и Li. Установлено, что повышенные содержания примеси Al в рудном кварце связаны с присутствием большого числа сложных алюминиевых комплексов. Выдвинуто предположение, что их образование обусловлено кристаллизацией минерала из растворов с высоким содержанием ионов металлов. **Выводы.** Полученные результаты свидетельствуют, что высокие концентрации примеси Al могут использоваться в качестве показателей рудного кварца. При этом необходимо учитывать распад сложных алюминиевых комплексов при рекристаллизации кварца. Предложен способ оценки их первоначальной концентрации, являющейся более достоверной генетической характеристикой.

Ключевые слова: золоторудный кварц, примеси Al и Li, ЭПР, LA-ICP-MS, генетический показатель

Источник финансирования

Исследования выполнялись в рамках базовой темы ИГЕМ РАН “Главные особенности рудообразующих систем магматогенных месторождений Au, Ag–Mo, Re, W, Cu, Zn–Cu, Ni, PGE в разных геолого-тектонических обстановках”

Forms of presence, interrelation and genetic significance of Al and Li impurities in quartz of gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia)

Leonid T. Rakov¹, Vsevolod Yu. Prokofiev¹, Elena A. Minervina¹, Lidiya D. Zorina²

¹Institute of Geology of ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) of RAS, 35 Staromonetnyi lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: rakovlt@mail.ru

²Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1a Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia

Received 19.10.2022, accepted 14.12.2022

Для цитирования: Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Минервина Е.А., Зорина Л.Д. (2023) Формы нахождения, взаимосвязь и генетическое значение примесей Al и Li в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия). *Литосфера*, 23(2), 209–224. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-209-224>

For citation: Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Minervina E.A., Zorina L.D. (2023) Forms of presence, interrelation and genetic significance of Al and Li impurities in quartz of gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia). *Lithosphere (Russia)*, 23(2), 209–224. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-209-224>

© Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, Е.А. Минервина, Л.Д. Зорина, 2023

Research subject. The distribution regularities of Al and Li impurities in gold-ore quartz. **Materials and methods.** The quartz of the Darasun, Teremkinskoye and Talatuy gold deposits of the Darasun ore field was studied. The gross contents of Al and Li impurities in quartz were determined by the LA-ICP-MS method; substitutional Al impurity concentrations were studied by the EPR method. The forms of Al impurity in quartz were determined based on the results of studying its behavior during material recrystallization. The genetic significance of Al and Li impurities in quartz was estimated taking into account the genetic information obtained during the study of the distribution of substitutional Al and Ti impurity concentrations. **Results.** It was found that Al is present in quartz in two main forms, i.e., as a substitutional Al impurity and Al complexes localized in the areas of high mineral defectiveness. Li^+ ions are located in the structural channels of the mineral, serving as compensating ions for both Al impurity forms. The composition of Al complexes is assumed to include three Al^{3+} ions and one H^+ or Li^+ ion. Two stages of quartz recrystallization occurring at different temperatures of mineral formation were identified. The first, low-temperature stage leads to quartz enrichment with substitutional Al impurities. The second, high-temperature stage causes the decomposition of Al complexes. The recrystallization stages can be identified by the type of relationship between the gross concentrations of Al and Li. The increased content of Al impurity in ore quartz was found to be related to the presence of a large number of Al complexes. An assumption is made that these complexes formed during mineral crystallization from solutions with a high content of metal ions. **Conclusions.** The results obtained indicate that high Al impurity concentrations can serve as a genetic sign of ore quartz. At the same time, the decomposition of Al complexes during quartz recrystallization should be taken into account. A method for estimating the initial concentration of Al complexes is proposed, which is a more reliable genetic indicator.

Keywords: gold-ore quartz, Al and Li impurities, EPR, LA-ICP-MS, genetic indicator

Funding information

The research was carried out within the framework of the Basic topic of IGEM of RAS "The main features of ore-forming systems of magmatogenic deposits Au, Ag–Mo, Re, W, Cu, Zn–Cu, Ni, PGE in different geological and tectonic settings"

ВВЕДЕНИЕ

Характер нахождения атомов примесей Al и Li в кварце различен.

Ионы Al^{3+} способны внедряться в упорядоченную кристаллическую структуру кварца вместо Si^{4+} и находиться в изоморфной форме (Марфуни, 1975). Ионами-компенсаторами для них служат Li^+ , H^+ или Na^+ . При радиационном облучении кварца изоморфная примесь Al может образовывать дырочные $\text{Al}-\text{O}^-$ -центры и регистрироваться методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Концентрация этих центров отражает количественное содержание изоморфной примеси Al в кварце (Экспрессное определение..., 1991).

Ионы Li^+ не могут, как ионы Al^{3+} , занимать положение в узлах кристаллической решетки кварца.

В ряде работ предполагается, что вся изоморфная примесь Al захватывается при кристаллизации кварца, а главным фактором, определяющим ее содержание, является температура (Румянцев, 1970). На этих представлениях основано предложение использовать ее содержание в качестве индикатора температуры образования кварца (Depnen et al., 1970). Однако позднее было установлено, что заметный вклад в концентрацию изоморфной примеси Al вносит рекристаллизация кварца, упорядочивающая его кристаллическую структуру (Раков, 2006). Степень ее воздействия на кварц может определяться по содержанию изоморфного титана N_{Ti} , оцениваемому методом ЭПР (Раков и др., 2019а). Как известно, значение N_{Ti} является индикатором температуры образования квар-

ца (Бершов и др., 1975), играющей роль ведущего фактора его рекристаллизации (Passchier, Trouw, 1996).

Результаты исследований свидетельствуют, что между концентрациями примесей Al и Li в кварце существует корреляционная связь. Она проявляется в отдельности как для изоморфной примеси Al (Ставров и др., 1978), так и для всего ее количества, локализованного в зонах упорядоченной и дефектной структур кварца (Iwasaki et al., 1991).

В первом случае эта взаимосвязь представляется закономерной, так как для изоморфной примеси Al ионы Li^+ являются основными ионами-компенсаторами. Причины корреляционной зависимости между валовыми концентрациями примесей Al и Li до конца не ясны. Тем не менее наличие такой взаимосвязи позволяет предполагать, что не только в областях упорядоченной кристаллической структуры, но и в зонах дефектности основная часть примеси Al находится в изоморфной форме. Однако ее регистрация методом ЭПР затруднена из-за искажения кристаллической структуры кварца (Лютюев, 2004).

Взаимозависимость между концентрациями точечных дефектов в кварце может иметь генетическое значение. В этом смысле показательным является пример изоморфных примесей Al и Ti, регистрируемых методом ЭПР. В работе (Раков, Шурига, 2009) было установлено, что корреляция между их концентрациями (N_{Al} и N_{Ti}) вызвана взаимосвязью примесей между собой, а параметры этой связи определяются условиями образования кварца. Показано, что для образцов квар-

ца, формирующихся в идентичных условиях, графики зависимостей $N_{Al}(N_{Ti})$ имеют вид прямых линий (изоген).

При последующих исследованиях обнаружено, что количество изоген, их положение в графическом пространстве, угол наклона изоген к оси абсцисс и распределение на них экспериментальных точек несут разностороннюю информацию об условиях образования кварца (Раков и др., 2019а, б). Апробация полученных данных на конкретных объектах подтвердила перспективы их применения при выяснении стадийности рудообразования, изучении переотложения рудного вещества и решении других задач.

Для валовых содержаний Al и Li в кварце аналогичных исследований не проводилось, и их генетическое значение в полной мере не оценено. В то же время в ряде работ отмечалась возможность использования этих показателей в качестве поисковых признаков. В частности, для месторождений золото-кварцевой малосульфидной формации Верхояно-Колымской складчатой области показано, что к генетическим признакам рудного кварца, по данным спектрохимического анализа, относятся высокие валовые содержания примеси Al (Горячев, 1984). Кроме того, было замечено, что поздний кварц, выделяемый на ряде этих месторождений, отличается значительными валовыми концентрациями Al и Li. Обнаруженные закономерности распределения примесей Al и Li в минерале представляют несомненный интерес. Поэтому возникает необходимость изучения процессов вхождения этих примесей в кварц и проведения оценки их генетической значимости.

В настоящей работе подобные исследования выполнены для кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия). При оценке генетической значимости валовых содержаний Al и Li в кварце использовалась информация, полученная при изучении изоморфных примесей Al и Ti.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАРАСУНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Исследования проводились на образцах кварца месторождений золота Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Геологическая характеристика каждого из них обсуждалась в литературе (Прокофьев и др., 2000, 2004, 2007; Prokofiev et al., 2009). Месторождения представлены турмалин-кварц-сульфидной золоторудной минерализацией мезозойского возраста, локализованной в пределах блока магматических пород палеозойского возраста.

На месторождении Дарасун наблюдается сочетание протяженных золотосульфидных кварцевых жил и минерализованных зон, расположенных во-

круг субвулканической интрузии высококалийных гранодиорит-порфиров амуджиканского комплекса. Краевые части интрузива месторождения Дарасун содержат тела эксплозивных брекчий, сцементированных кварцем с турмалином и сульфидной минерализацией. Теремкинское месторождение образовано крутопадающими и пологими золотоносными сульфидно-турмалин-кварцевыми жилами и минерализованными зонами. На месторождении Талатуй отмечаются метасоматические рудные тела с прожилково-вкрапленной минерализацией. Вмещающие породы месторождений всех трех месторождений сложены габброидами кручининского комплекса (PZ₁), кроме того, на отдельных участках месторождения Дарасун присутствуют амфибол-биотитовые граниты крестовского комплекса (PZ₂) (рис. 1).

Геологические и минералогические данные свидетельствуют, что месторождения Дарасун, Теремкинское и Талатуй представляют собой разные уровни глубинности единой рудообразующей системы (Prokofiev et al., 2009). Месторождение Талатуй, расположенное ближе всех к материнскому магматическому очагу, формировалось среди магматических пород основного состава при самых высоких температурах. При меньших температурах происходило образование золотоносных сульфидно-турмалин-кварцевых жил более удаленного месторождения Теремкинское. При самых низких температурах формировались золото-сульфидные кварцевые жилы месторождения Дарасун, наиболее удаленного от материнского магматического очага. Особое положение занимают тела эксплозивных брекчий, сформированных на ранней стадии минералообразования (Прокофьев и др., 2000).

Исследование флюидных включений в кварце показало, что рудоотложение на месторождении Талатуй происходило при температурах 611–133°C (Прокофьев и др., 2000, 2004, 2007). Рудные жилы месторождений Дарасун и Теремкинское кристаллизовались при существенно меньших температурах – 429–124 и 466–118°C соответственно. В кварце эксплозивных брекчий и руд месторождения Дарасун температуры гомогенизации флюидных включений достигают значений 618–216°C.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ

Для исследований отбирался кварц, представляющий основные этапы рудообразования и рудные тела рассматриваемых месторождений. В перечень образцов для изучения были включены пробы кварца из кварцевых жил и тел эксплозивных брекчий месторождения Дарасун. На месторождении Талатуй образцы кварца отбирались с двух участков – из рудных зон № 3 и 2. Отличительной



Рис. 1. Геологическая карта Дарасунского рудного поля (по материалам Дарасунской геологоразведочной экспедиции).

1 – аллювиальные отложения; 2, 3 – амуджикано-сретенский комплекс (J_{2-3}): 2 – вулканиды, 3 – субвулканические и дайковые тела порфировых пород (диоритовые порфиры, гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры и др.); 4 – амананский комплекс (T) – биотит-роговообманковые граниты, гранодиориты; 5, 6 – олекминский комплекс (PZ_3-MZ_1): 5 – биотитовые и лейкократовые граниты, 6 – сиениты, граносиениты, кварцевые сиениты; 7 – крестовский комплекс (PZ_2) – диориты, кварцевые диориты, гранодиориты; 8 – кручининский комплекс метаморфизованных габброидных пород (PZ_1) – гранитизированные габбро, амфиболиты, габбро-диориты, троктолиты; 9 – тектонические нарушения; 10 – рудные тела; 11 – месторождения: 1 – Талатуй, 2 – Дарасун, 3 – Теремкинское.

Fig. 1. Geological map of the Darasun ore field (based on the materials of the Darasun geological exploration expedition).

1 – alluvial deposits; 2, 3 – amudjikano-Sretensky complex (J_{2-3}): 2 – volcanites, 3 – subvolcanic and dike bodies of porphyry rocks (diomite porphyritic, granodiorite-porphyry, granite-porphyry, etc.); 4 – Amanan complex (T) – biotite-hornblende granites, granodiorites; 5, 6 – Olekminsky complex (PZ_3-MZ_1): 5 – biotite and leucocratic granites, 6 – syenites, granosyenites, quartz syenites; 7 – Krestovsky complex (PZ_2) – diorites, quartz diorites, granodiorites; 8 – kruchininsky complex of metamorphosed gabbroid rocks (PZ_1) – granitized gabbro, amphibolites, gabbro-diorites, troctolites; 9 – tectonic disturbances; 10 – ore bodies; 11 – deposits: 1 – Talatuy, 2 – Darasun, 3 – Teremkinskoye.

особенностью последнего участка является широкая распространенность позднего кварца.

Предыдущими исследованиями на месторождениях золота Дарасунского рудного поля выявлены четыре генетические группы кварца (Раков и др., 2019б). Каждая из них, по данным ЭПР, характеризуется определенным типом взаимосвязи между концентрациями изоморфных примесей и приурочена к какому-либо этапу рудообразования. На рис. 2 эта взаимосвязь демонстрируется на примере изоморфных примесей Al и Ti, где всякой изогене I–IV отвечает своя генетическая группа кварца.

Установлено, что на месторождении Талатуй выделяются две генетические группы A и B, которым соответствуют изогены, имеющие одинаковый угол наклона, но занимающие разное положение в графическом пространстве (см. рис. 2а). При этом генетическую группу A составляют образцы кварца из рудной зоны № 3, а группу B – кварц из рудной зоны № 2.

Две другие генетические группы, C и D, обнаружены на месторождениях Дарасун и Теремкинское. Они также описываются индивидуальными изогенами $N_{Al}(N_{Ti})$, пересекающими ось ординат в одной точке, но отличающимися друг от друга углом наклона (см. рис. 2б, в). Присутствие одних и тех же генетических групп кварца на месторождениях Дарасун и Теремкинское свидетельствует о близких условиях их формирования.

Нелинейность изогены III для генетической группы C на рис. 2б вызвана сохранением образцами 19 и 20 свойств высокотемпературного магматогенного кварца (Раков и др., 2019б).

Как было показано, появление генетических групп A и C связано с первым этапом рудообразования, названным нами “отложением” (Раков и др., 2019б). Он протекал на сравнительно больших глубинах и обусловлен внедрением субвулканической интрузии и последующим аутометасоматозом. На этом этапе преобладал минералообразующий флюид постоянного состава, имеющий магматическое происхождение. Формирование кварца, относящегося к генетическим группам B и D, проходило позднее, на этапе “переотложения”. Оно протекало на верхних горизонтах месторождений в обстановке быстрого остывания магматического флюида, его расслоения и разбавления метеорными водами.

Изогены $N_{Al}(N_{Ti})$ на рис. 2 построены по результатам изучения большого числа образцов, обеспечившего достоверность генетического анализа кварца Дарасунского рудного поля. Их подробное описание приведено в публикациях (Раков и др., 2019а, б). В настоящей работе используются только некоторые из этих образцов. На графике рис. 2 им отвечают точки, обозначенные залитыми маркерами. Подбор образцов осуществлялся таким образом, чтобы в достаточной мере были представлены все генетические группы кварца.

МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Отобранные образцы кварца исследовались методами ЭПР и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS). Это давало возможность определять валовые концентрации примесей Al и Li (C_{Al} и C_{Li}) в кварце, а по концентрациям Al–O[–]-центров – оценивать содержание N_{Al} изоморфного Al в зонах упорядоченной структуры. Метод ЭПР применялся и для измерения концентраций изоморфного Ti (N_{Ti}), используемых в качестве показателя степени рекристаллизации кварца (Раков и др., 2019а).

Исследование кварца методом ЭПР проводилось после измельчения его до крупности менее 0.1 мм. Перевод изоморфных примесей в состояние парамагнитных центров осуществлялся путем радиационного облучения кварца электронами с энергией 7 МэВ. Для примеси Al доза облучения составляла 1 МГр, а для примеси Ti – 10 кГр.

Регистрация спектров ЭПР выполнялась на спектрометре ER-420 (Bruker) в диапазоне $\lambda = 3$ см при температуре $T = 77$ К. Количественная оценка концентраций парамагнитных центров проводилась с применением контрольных образцов с известными значениями их содержаний. Содержания изоморфных примесей определялись по методике (Экспрессное определение..., 1991). Относительная ошибка измерений не превышала 15%.

Анализ кварца методом LA-ICP-MS проводился на масс-спектрометре X-Series II. Введение препарата исследуемой пробы в масс-спектрометр осуществлялось в потоке смеси аргона в виде аэрозоля, его ионизация выполнялась в индуктивно-связанной плазме. Лазерная абляция проводилась с помощью лазерной приставки NWR-213.

Содержания примесей Al и Li в каждом образце методом LA-ICP-MS оценивались по результатам анализа нескольких зерен кварца (от 3 до 6). Результаты измерений, резко выделяющиеся из общей выборки, считались промахами и исключались из рассмотрения. Критерием для исключения являлось трехкратное превышение над средним значением среди других содержаний. Оно наблюдалось примерно для 20% изученных проб и объяснялось присутствием в кварце примесей Al и Li в форме минеральных микровключений.

Графики зависимостей между концентрациями различных примесей в кварце создавались в Excel путем построения линий тренда в режиме линейной аппроксимации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Данные исследования кварца методом ЭПР

На рис. 3 показан спектр ЭПР Al–O[–]-центров и обозначена реперная линия, выбранная для оценки

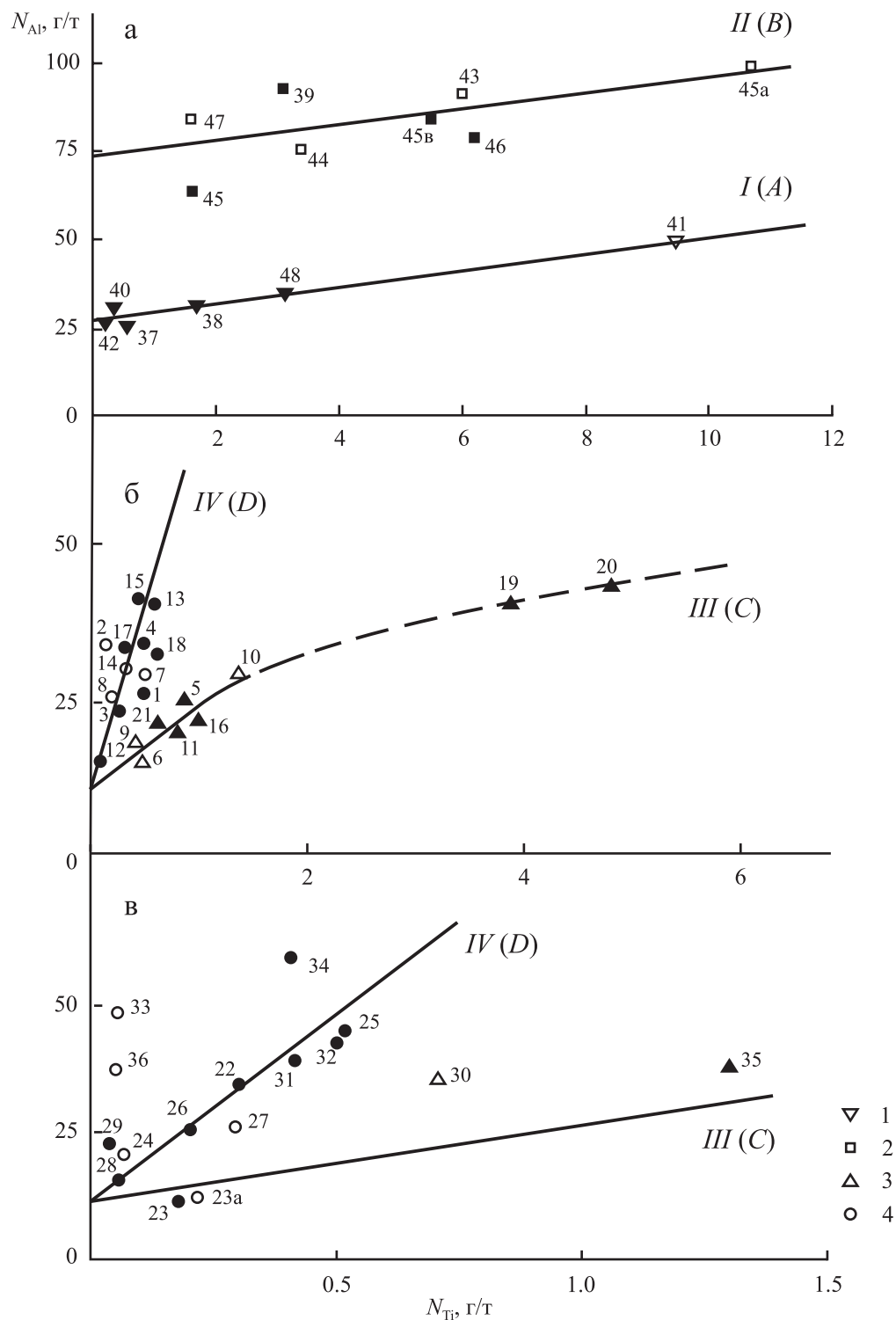


Рис. 2. Изогены $N_{Al}(N_{Ti})$ для образцов кварца из месторождений Талатуй (а), Дарасун (б) и Теремкинское (в).

Указаны генетические группы кварца: 1 – А, 2 – В, 3 – С, 4 – D, отвечающие изогенам I, II, III и IV. Залитыми маркерами обозначены образцы, использованные в настоящем исследовании.

Fig. 2. $N_{Al}(N_{Ti})$ isogenes for quartz samples from Talatui (a), Darasun (б) and Teremkinskoye (в) deposits.

The genetic groups of quartz: 1 – A, 2 – B, 3 – C, 4 – D corresponding to isogenes I, II, III and IV are indicated. The filled-in markers indicate the samples used in this study.

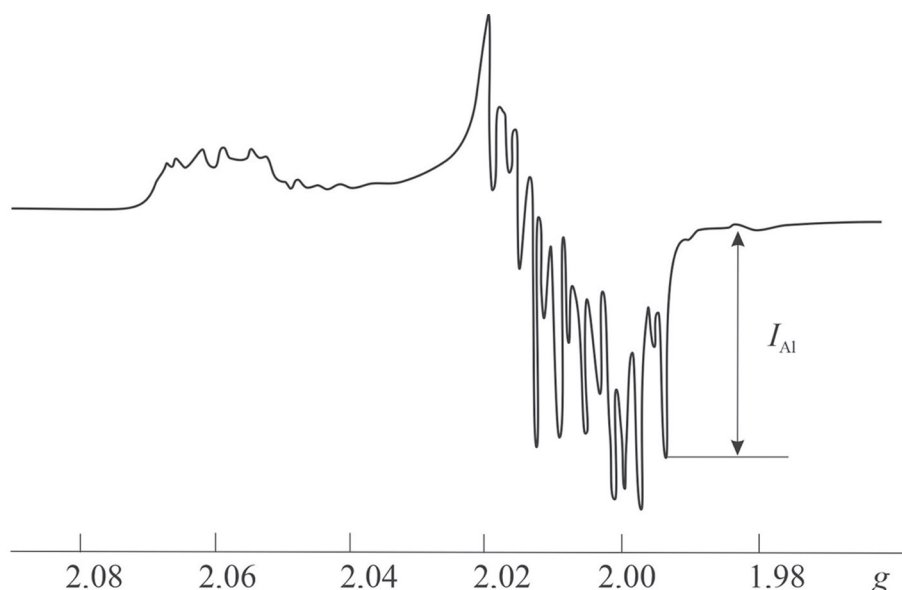


Рис. 3. Спектр ЭПР Al–O[–]-центров в кварце Дарасунского рудного поля.

I_{Al} – амплитуда реперной линии с $g = 1.993$, используемой для оценки содержания изоморфной примеси Al.

Fig. 3. EPR spectrum of Al–O-centers in quartz of the Darasun ore field.

I_{Al} is the amplitude of the reference line with $g = 1.993$ used to estimate substitutional Al impurity concentration.

их концентраций и содержания изоморфной примеси Al в кварце.

В ряде образцов наблюдалась искаженная форма спектра, которая свидетельствовала о наложении на него линий ЭПР от центров, связанных с примесью Al в зонах дефектности кварца (Лютюев, 2004; Раков и др., 2019а). В этом случае проводилось разбиение спектра на составляющие и для выделенного сигнала Al–O[–]-центров определялось значение I_{Al} .

Для изоморфной примеси Ti в исследуемом кварце обнаружены два типа Ti-центров – Ti(Li) и Ti(H), различающихся ионами-компенсаторами (Li⁺ или H⁺) (Weil, 1984). При оценке степени рекристаллизации кварца использовалась их суммарная концентрация N_{Ti} .

Результаты оценки концентраций примесей, связанных с Al–O[–]- и Ti-центрами, в изученных образцах кварца методом ЭПР помещены в табл. 1. Разбиение образцов кварца на генетические группы в табл. 1 проведено с учетом данных работы (Раков и др., 2019б).

Результаты анализа кварца методом LA-ICP-MS

В табл. 1 присутствуют также данные измерения методом LA-ICP-MS валовых содержаний примесей Al и Li в кварце. Нетрудно заметить, что их значения для основной части образцов колеблются в пределах одного порядка. Аномально высокие

величины C_{Al} наблюдаются только в обр. 16 и 22, а C_{Li} – в обр. 16, 22, 39 и 45.

Из анализа табл. 1 следует, что концентрации изоморфного Al, локализованного в областях совершенной кристаллической структуры, в подавляющей части образцов кварца намного меньше его валовых содержаний, т. е. $C_{Al}/N_{Al} \gg 1$. Поэтому величины C_{Al} , по существу, отражают содержание примеси алюминия в зонах дефектности кварца.

Поведение примесей Al и Li в кварце при рекристаллизации

Для выяснения поведения примесей Al и Li при рекристаллизации кварца изучался характер зависимостей $C_{Al}(N_{Ti})$ и $C_{Li}(N_{Ti})$ для различных генетических групп кварца. Обнаружено, что корреляционная связь между примесями Al и Ti существует только в кварце генетической группы B. В нем валовое содержание примеси Al при уменьшении концентрации изоморфного Ti монотонно уменьшается почти на порядок. Для генетических групп A, C и D концентрации C_{Al} в кварце с возрастанием N_{Ti} варьируют бессистемным образом.

Корреляционная связь между валовыми содержаниями Li и концентрациями изоморфного Ti прослеживается для всех генетических групп кварца и может быть представлена в графическом виде (рис. 4). Однако ее характер различен. Для кварца группы B между значениями C_{Li} и N_{Ti} отмечена обратная корреляционная зависимость (см. пря-

Таблица 1. Результаты измерений концентраций изоморфных примесей Ti(N_{Ti}) и Al(N_{Al}) методом ЭПР и валовых содержаний Al(C_{Al}) и Li(C_{Li}) методом LA-ICP-MS в исследованных образцах кварца, г/т**Table 1.** Results of measurements of substitutional Ti and Al impurities concentrations (N_{Ti} and N_{Al}) by EPR method and gross contents of Al(C_{Al}) and Li(C_{Li}) by LA-ICP-MS method in the studied quartz samples, ppm

Лаб. №	Генетическая группа	N_{Ti}	N_{Al}	C_{Al}	C_{Li}	C_{Al}/N_{Al}
Месторождение Дарасун (жилы)						
1	D	0.6	26	690	26	27.0
4	D	0.4	34	260	23	7.6
5	C	0.9	22	620	8	28.0
9	C	0.5	18	150	8	8.3
11	C	0.9	21	900	13	43.0
12	D	<0.1	15	250	4	17.0
13	D	0.6	39	470	29	12.0
15	D	0.4	40	250	21	6.3
16	C	1.0	21	1200	76	57.0
17	D	0.5	33	340	22	10.0
18	D	0.7	33	630	27	19.0
21	D	0.3	23	300	17	13.0
Месторождение Дарасун (эксплозивная брекчия)						
19	C/A	3.9	39	210	23	5.4
20	C/A	4.8	44	270	22	6.1
Месторождение Теремкинское						
22	D	0.3	35	2600	107	74.0
23	D	0.2	11	170	6	15.0
25	D	0.5	42	290	36	6.9
26	D	0.2	26	150	16	5.7
28	D	0.1	17	250	19	15.0
29	D	<0.1	23	290	43	13.0
31	D	0.4	40	180	21	4.5
32	D	0.5	41	170	27	4.1
34	D	0.4	59	260	44	4.4
35	C	1.3	39	150	21	3.8
Месторождение Талатуй						
37	A	0.5	27	230	16	8.5
38	A	1.7	30	280	11	9.3
39	B	3.1	93	690	70	7.4
40	A	0.5	32	170	14	5.3
42	A	0.3	25	250	9	10.0
45	B	1.6	64	900	85	14.0
45в	B	5.5	84	97	22	1.2
46	B	6.2	79	100	25	1.3
48	A	3.2	35	150	23	4.3

мую 2 на рис. 4а). По виду она идентична взаимосвязи между величинами C_{Al} и N_{Ti} . В кварце других генетических групп обнаруживается увеличение валовых содержаний Li с повышением N_{Ti} (см. прямую 1 на рис. 4а и прямые 1 и 2 на рис. 4б).

Нарушают обнаруженную закономерность лишь несколько образцов. К ним относятся образцы 19 и 20, представляющие кварц explosивных брекчий месторождения Дарасун. На графике $C_{Li}(N_{Ti})$ точки, отвечающие этим образцам, лежат в области расположения точек для рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. прямую 1 на рис. 4а). Тем самым подтверждается генетическая двойственность обр. 19 и 20. Находясь в пределах месторождения Дарасун и сохраняя черты генетической группы C,

они по распределению структурных дефектов тяготеют к более высокотемпературной группе A (Раков и др., 2019б).

Значительное отклонение от указанных закономерностей наблюдается для обр. 22, 16 и 29. Видно, что первый из них из своей генетической группы C попадает в группу D, а два других занимают в графическом пространстве $C_{Li}(N_{Ti})$ обособленное положение (см. рис. 4б). Смещение точек, отвечающих обр. 22, 16 и 29, вероятно, обусловлено перетолжением кварца. На это указывают изменения в породах и рудах, из которых перечисленные образцы были выбраны. Так, обр. 22 представляет собой кварцевый прожилки в измененном габбро, а обр. 29 отобран из пород, слагающих explosивные

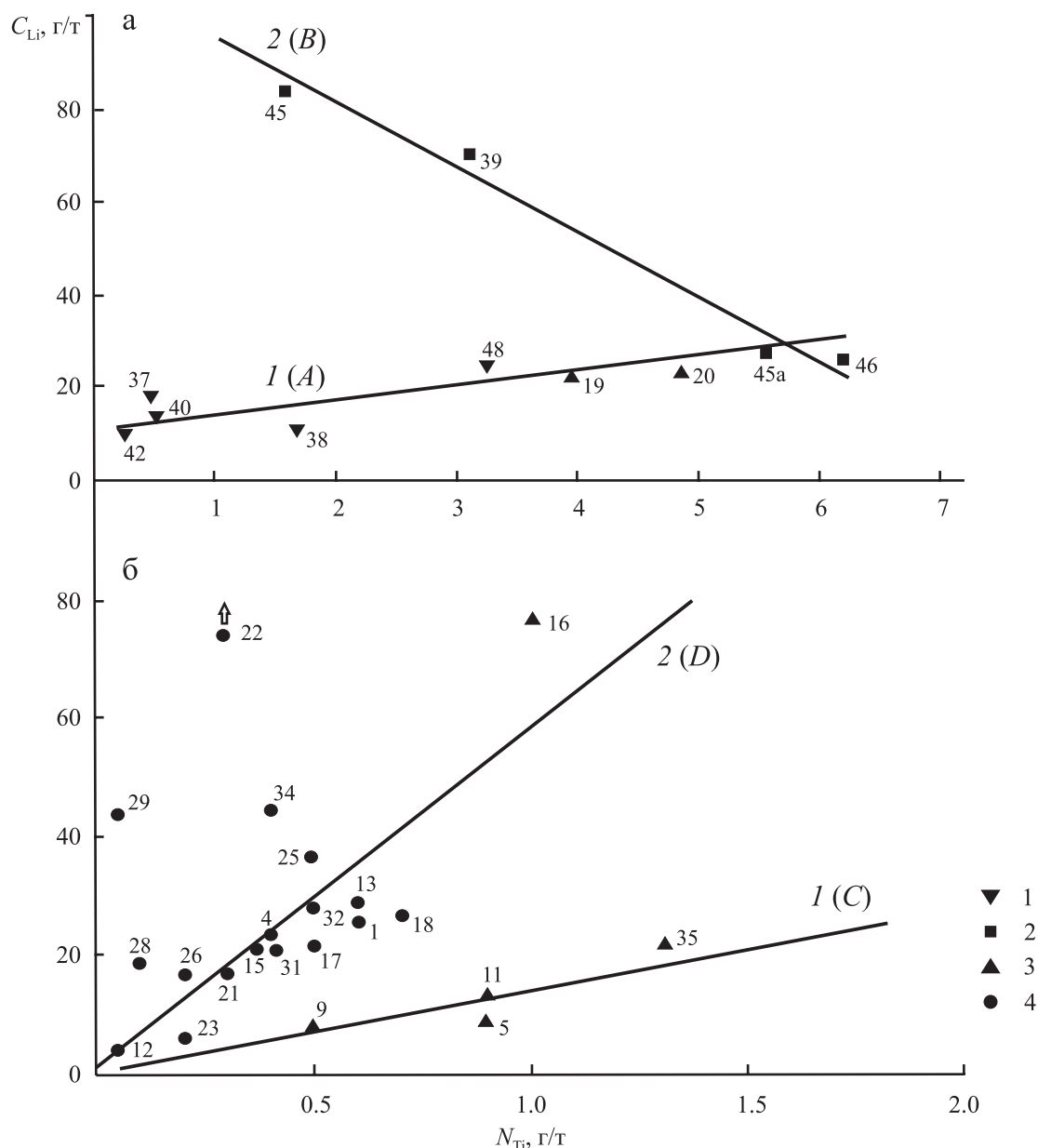


Рис. 4. Зависимость содержания лития C_{Li} от концентрации изоморфного титана N_{Ti} в кварце генетических групп A–D.

Месторождения: а – Талатуй, б – Дарасун и Теремкинское. Генетическим группам кварца отвечают те же маркеры, что и на рис. 2. Остальные пояснения см. в тексте.

Fig. 4. The dependence of the Li content (C_{Li}) on the substitutional Ti impurity concentration (N_{Ti}) in quartz of genetic groups A–D.

Deposits: а – Talatui, б – Darasun and Teremkinskoye. The same markers correspond to the genetic groups of quartz as in Fig. 2. See text for other explanations.

брекции и содержащих измененное габбро (Раков и др., 2019б). Особую предысторию имеет обр. 16, связанный с этапом “отложения” и в то же время находящийся в ассоциации с карбонатом. Это позволяет полагать, что обогащение кварца примесью Li произошло на более позднем этапе “пере-

отложения”. Поэтому обр. 22 и 29, с одной стороны, и обр. 16, с другой, не учитывались при построении графиков зависимостей $C_{Li}(N_{Ti})$ для генетических групп D и C соответственно.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что процесс рекристаллизации приво-

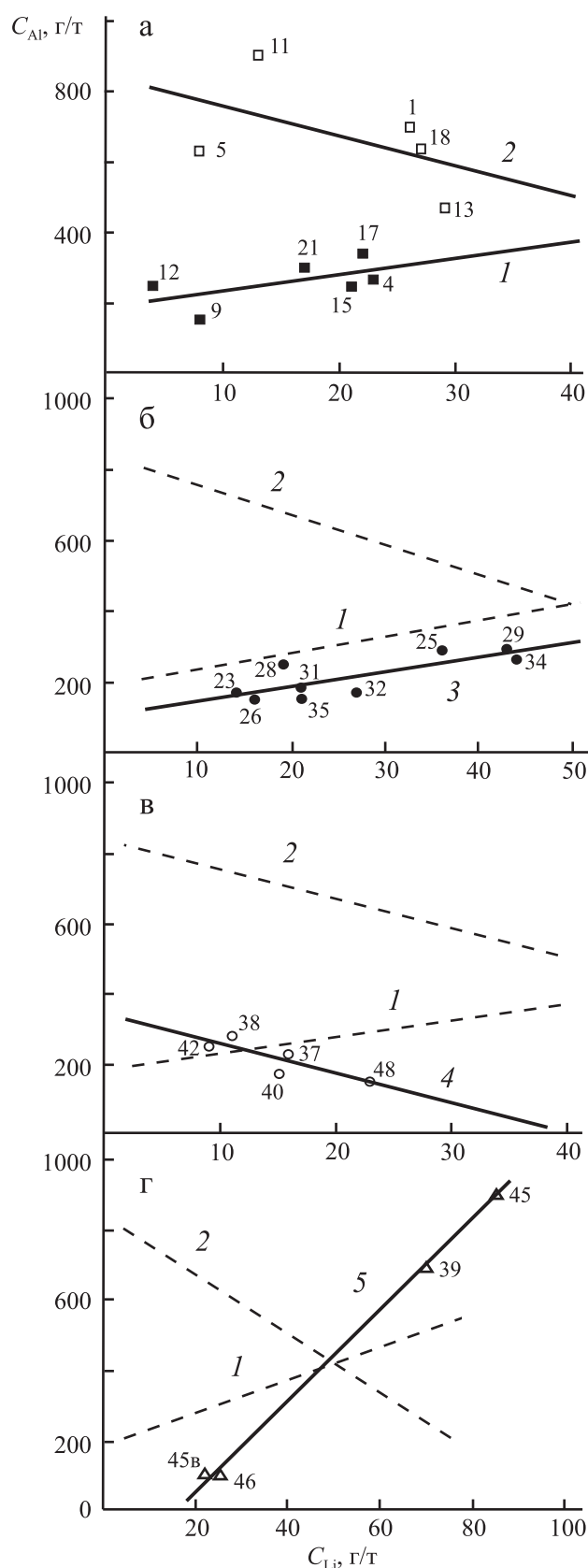


Рис. 5. Взаимосвязь между валовыми содержаниями Li и Al в кварце месторождений (сплошные линии).

Здесь и на рис. 6: а – Дарасун; б – Теремкинское; в – Талатуй (рудная зона № 3); г – Талатуй (рудная зона № 2); штриховыми линиями на фрагментах “б”–“г” воспроизведены графики зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для месторождения Дарасун (фрагмент “а”). Остальные пояснения см. в тексте.

Fig. 5. The relationship between the total contents of Li and Al in quartz deposits (solid lines).

Here and in Fig. 6: а – Darasun; б – Teremkinskoye; в – Talatuy (ore zone No. 3); г – Talatuy (ore zone No. 2); dashed lines on fragments “б”–“г” reproduce graphs of the $C_{Al}(C_{Li})$ dependence for the Darasun deposit (fragment “а”). See text for other explanations.

дит к внедрению примеси Li в кварц генетических групп A, C и D и к ее выносу из кварца генетической группы B. В последнем случае происходит вынос и примеси Al, хотя ее поведение в других группах кварца остается неясным.

Взаимосвязь валовых содержаний примесей Al и Li в кварце

Установлено, что процессы внедрения примесей Al и Li в кварц не протекают изолированно друг от друга, а взаимосвязаны. На это указывает существование корреляционных зависимостей между их валовыми концентрациями. Однако характер этой корреляции сложен и может быть обнаружен только при детальном анализе графиков зависимостей $C_{Al}(C_{Li})$ (рис. 5).

Действительно, между значениями C_{Al} и C_{Li} в кварце месторождения Дарасун на первый взгляд отсутствует какая-либо взаимосвязь (см. рис. 5а). Однако ее можно заметить, если рассматривать в отдельности образцы кварца, претерпевшие низкую степень рекристаллизации ($N_{Ti} \leq 0.5$ г/т) и более высокую степень рекристаллизации ($N_{Ti} > 0.5$ г/т).

Группу I составляют обр. 4, 9, 12, 15, 17 и 21, к группе II относятся обр. 1, 5, 11, 13 и 18 (см. табл. 1). График на рис. 5а показывает, что для группы I наблюдается увеличение валового содержания Al с возрастанием концентрации Li (прямая 1, залитые маркеры), а для второй – уменьшение (прямая 2, пустые маркеры).

Те же тенденции в поведении зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ обнаруживаются и в кварце месторождений Теремкинское и рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. рис. 5б, в). Для первого из них практически все образцы характеризуются значениями $N_{Ti} \leq 0.5$ г/т (см. табл. 1). Содержания C_{Al} в них, как и в образцах кварца группы I месторождения Дарасун, возрастают с увеличением концентрации Li (см. прямую 3 на рис. 5б). Наоборот, в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй величина $N_{Ti} \geq 0.5$ г/т и, как для кварца группы II месторождения Дарасун, концентрации Al уменьшаются с повышением C_{Li} (см. прямую 4 на рис. 5в).

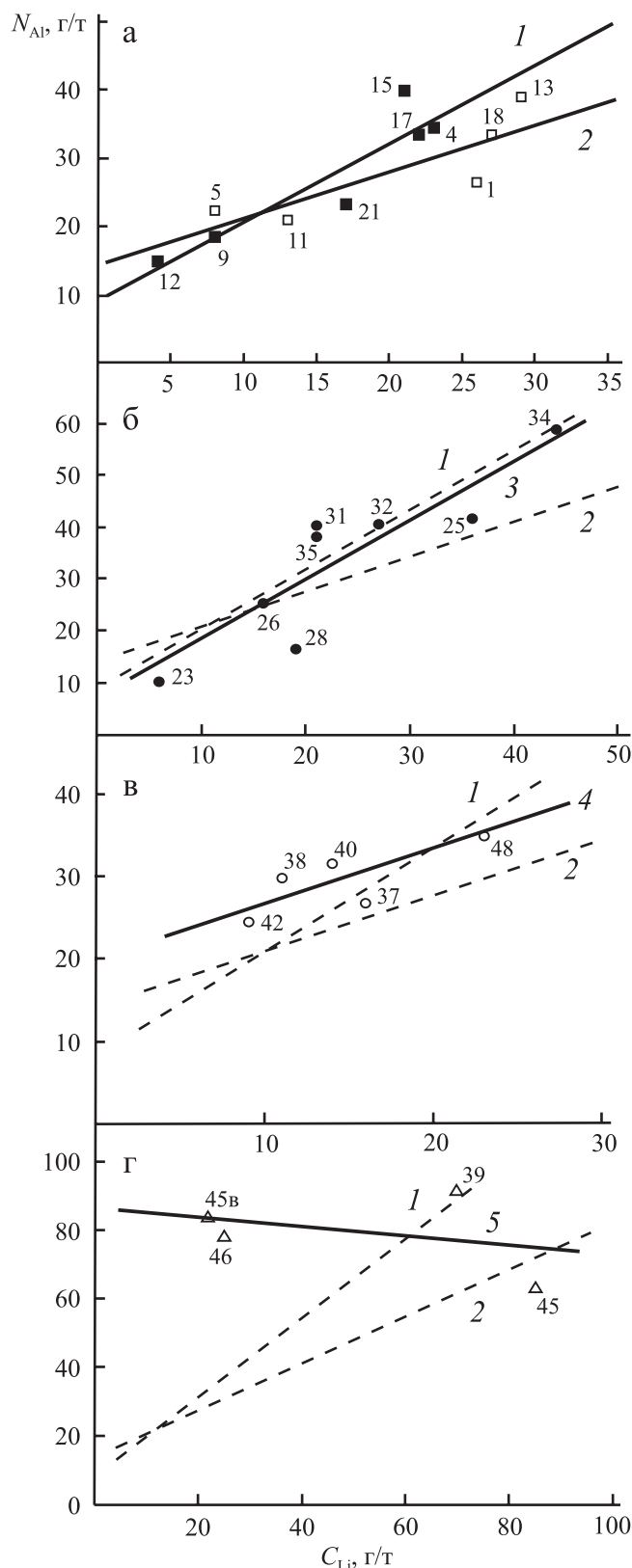


Рис. 6. Взаимосвязь между содержаниями Li и концентрациями изоморфной примеси Al в кварце месторождений (сплошные линии).

Fig. 6. Relationship between Li contents and substitutional Al impurity concentrations in quartz deposits (solid lines).

Причем характер изменений концентраций алюминия в выделенных группах кварца имеет не только одну направленность, но и близкую динамику. Для ее демонстрации на рис. 5б, в (штриховые линии) воспроизведены графики зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для групп I и II кварца месторождения Дарасун. Легко заметить, что графики $C_{Al}(C_{Li})$ для образцов группы I и месторождения Теремкинское параллельны (см. рис. 5б), как параллельны друг другу графики для группы II и рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. рис. 5в).

Таким образом, кажущееся хаотичное расположение точек на графике зависимости C_{Al} от C_{Li} (см. рис. 5а) объясняется не отсутствием между ними корреляционной связи, а наложением на один график точек, описывающих разнонаправленные процессы. Причем один из этих процессов в явном виде реализуется в кварце месторождения Теремкинское, а другой наблюдается в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй.

Отдельный случай представляет график зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй. Ему отвечает прямая линия, не согласующаяся ни с одним графиком для месторождения Дарасун (см. прямую 5 на рис. 5г).

Связь Li с содержанием изоморфной примеси Al в кварце

Судить о поведении изоморфной примеси Al в областях упорядоченной структуры кварца позволяют результаты анализа графиков зависимости $N_{Al}(C_{Li})$ на рис. 6. По характеру этой зависимости на месторождении Дарасун выделяются те же группы – I и II – образцов кварца, которые были установлены при анализе зависимости $C_{Al}(C_{Li})$. Они описываются различными графиками, обозначенными на рис. 6а сплошными линиями 1 (залитые маркеры) и 2 (пустые маркеры), а на рис. 6б, в, г – штриховыми. Как и ранее, график $N_{Al}(C_{Li})$ для группы I месторождения Дарасун параллелен такому же графику для месторождения Теремкинское (см. прямую 3 на рис. 6б).

Одновременно график $N_{Al}(C_{Li})$ для группы II оказывается параллельным графику для рудной зоны № 3 месторождения Талатуй (см. прямую 4 на рис. 6в). Отсюда следует вывод, что в областях упорядоченной кристаллической структуры при рекристаллизации действуют те же закономерности, которые проявляются в зонах дефектности. Только для группы II наблюдается не снижение содержания Al, а его повышение, хотя и не столь заметное, как для группы I.

Как и при изучении графика зависимости $C_{Al}(C_{Li})$, обнаруживается особый вид графика $N_{Al}(C_{Li})$ для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй (см. прямую 5 на рис. 6г).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Причина захвата примеси Li кварцем при рекристаллизации

Активное внедрение примеси Li объясняется тем, что с повышением степени рекристаллизации в кварце возрастает потребность в ионах компенсаторов Li^+ .

Как было установлено, в дефектных зонах кварца основным видом ионов-компенсаторов для изоморфных ионов Al^{3+} являются протоны, а в зонах совершенной кристаллической структуры – ионы Li^+ (Раков и др., 2019а). Дифференциация ионов-компенсаторов H^+ и Li^+ по зонам разной дефектности объясняется их неодинаковыми диффузионными свойствами. В дефектных зонах наибольшей диффузионной подвижностью обладают протоны, способные перемещаться по механизму прыжковой диффузии по структурным дефектам с эффективным отрицательным зарядом (Урицкий, Цидильковский, 2014). В зонах совершенной кристаллической структуры концентрация таких дефектов уменьшается и более высокую диффузионную подвижность приобретают ионы Li^+ . Поэтому по мере упорядочения кристаллической структуры кварца при рекристаллизации значение протонов как ионов-компенсаторов снижается, а роль ионов Li^+ возрастает.

Содержания Li как показатель степени рекристаллизации кварца

Линейный ход зависимости $C_{Li}(N_{Ti})$ дает возможность использовать значения C_{Li} для оценки степени рекристаллизации кварца. При этом необходимо учитывать форму корреляционной связи между величинами N_{Ti} и C_{Li} . Для генетических групп A, C и D она прямая, а для группы B – обратная. Поэтому в последнем случае повышению степени рекристаллизации кварца отвечает уменьшение содержания Li.

Отметим, что смысл показателей N_{Ti} и C_{Li} неодинаков, так как их значения отражают разные стороны рекристаллизации кварца. Первый из них характеризует температурные условия рекристаллизации, определяющие ее интенсивность. Второй показатель касается свойств кварца, приобретенных при рекристаллизации. Появление лития служит прямым доказательством замены дефектных зон в кварце областями упорядоченной кристаллической структуры с ионами-компенсаторами Li^+ . Поэтому использование значений C_{Li} для оценки степени ре-

кристаллизации кварца имеет некоторые преимущества перед величинами N_{Ti} .

Вместе с тем нужно учитывать, что возрастание содержания Li может быть связано не только с рекристаллизацией, но и с процессами переотложения кварца. Пример с обр. 22, 16 и 29, рассмотренный ранее, демонстрирует, что такую возможность следует принимать в расчет всегда.

Стадии рекристаллизации кварца

Можно предположить, что различные типы зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ (см. рис. 5) отвечают разным стадиям рекристаллизации кварца. Для каждой из стадий характерны определенные структурные преобразования в кварце, что находит отражение в поведении примесей Al и Li.

В этом отношении в золоторудном кварце Дарасунского рудного поля можно выделить две стадии рекристаллизации. Они различаются по характеру поведения валового содержания примеси Al. Для первой стадии его значение C_{Al} при рекристаллизации возрастает (см. прямую 1 на рис. 5а и прямую 3 на рис. 5б), а для второй стадии оно уменьшается (см. прямую 2 на рис. 5а, прямую 4 на рис. 5в, прямую 5 на рис. 5г).

Первая стадия рекристаллизации. Эта стадия реализуется при относительно низких температурах рекристаллизации, когда в кварце возникают концентрации N_{Ti} менее 0.5 г/т. Ее протекание замечено в золоторудном кварце месторождения Теремкинское и образцах низкотемпературного кварца месторождения Дарасун.

Графики зависимостей $C_{Al}(C_{Li})$ для этой стадии параллельны и характеризуются углом наклона, тангенс которого имеет значение, близкое к 4 (см. прямую 1 на рис. 5а и прямую 3 на рис. 5б). Поскольку атомная масса Al приблизительно в 4 раза больше таковой Li, то ясно, что атомы этих примесей захватываются кварцем в одинаковом количестве. Такое совпадение не кажется случайным, тем более если оно имеет место сразу на обоих месторождениях. Поэтому можно считать, что рассматриваемые графики описывают внедрение ионов Al^{3+} кристаллическую структуру кварца вместо Si^{4+} , а захваченные ионы Li^+ обеспечивают электрическую нейтральность образованных дефектов.

Данный вывод согласуется с результатами других исследователей. В работе (Iwasaki et al., 1991) авторы пришли к аналогичному заключению, анализируя содержания примесей Al и Li в образцах кварца 10 кварцевых месторождений Бразилии методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Той же версии придерживаются и в работе (Müller et al., 2021), где методом LA-ICP-MS изучался кварц из пегматитовых тел ряда месторождений мира. В настоящей статье справедливость полученного вывода подтверждается возрастанием при ре-

кристаллизации концентраций Al–O–центров (см. прямую 1 на рис. 6а и прямую 3 на рис. 6б).

В то же время обнаруживаются различия в скоростях накопления концентраций C_{Al} и содержаний изоморфных примесей N_{Al} . Видно, что тангенс угла наклона графика $N_{Al}(C_{Li})$ почти в 4 раза меньше, чем графика $C_{Al}(C_{Li})$. Отсюда следует, что из каждых трех-четырех ионов Al^{3+} , поступающих в кварц при рекристаллизации, лишь один захватывается областями совершенной кристаллической структуры, а остальные – дефектными зонами.

Обращает на себя внимание большая длина отрезков, отсекаемых графиками $C_{Al}(C_{Li})$ от оси ординат (см. рис. 5а). Отвечающие им значения $(C_{Al})^0$ соответствуют концентрациям Al, возникающим в кварце при кристаллизации. Действительно, кварц с $C_{Li} \approx 0$ не подвергался рекристаллизации и поэтому не мог захватывать на этой стадии примесь Al.

Следовательно, по характеру структурных преобразований первая стадия рекристаллизации является простой. На ней происходит накопление Al в форме изоморфной примеси, а примесь Al, захваченная ранее, сохраняется в прежнем количестве.

Вторая стадия рекристаллизации. Вторая стадия наблюдается в золоторудном кварце с повышенными содержаниями изоморфного титана ($N_{Ti} > 0.5$ г/т), указывающими на более высокотемпературные условия рекристаллизации минерала. Такими свойствами обладает ряд образцов кварца месторождения Дарасун и кварц месторождения Талатуй.

Из анализа графика на рис. 5а для месторождения Дарасун следует, что второй стадии рекристаллизации предшествует активное вхождение примеси Al во время кристаллизации кварца. Если перед первой стадией ее концентрация $(C_{Al})^0$ не превышала 200 г/т (см. отрезок, отсекаемый прямой 1), то перед второй стадией она становится выше 800 г/т.

Этот скачок концентрации $(C_{Al})^0$ не может быть связан с образованием изоморфной примеси Al, так как не наблюдается одновременного скачка концентраций $(N_{Al})^0$, отвечающих значениям $C_{Li} \approx 0$ (см. рис. 6а). К тому же примесь Al, захваченная при кристаллизации, на второй стадии рекристаллизации вытесняется из кварца (см. прямую 2 на рис. 5а), а концентрация изоморфной примеси увеличивается (см. прямую 2 на рис. 6а). Поэтому можно предположить, что примесь Al, внедренная в кварц перед второй стадией рекристаллизации, находится в форме комплексов, имеющих более сложный состав. Рекристаллизация приводит к их разрушению и выносу части примеси Al из кварца. Сохранившиеся ионы Al^{3+} переходят в изоморфное положение, о чем свидетельствует возрастание содержаний Al–O–центров.

Все сказанное можно отнести и к кварцу из рудных зон № 3 и 2 месторождения Талатуй. Из изложенного следует, что вторая стадия рекристаллиза-

ции характеризуется распадом сложных алюминиевых комплексов, образованных при кристаллизации кварца. Причем в большинстве исследованных образцов кварца этот распад протекает при дефиците ионов Li^+ , а в кварце рудной зоны № 2 месторождения Талатуй – при их избытке.

Роль примеси Li в рекристаллизации кварца

Обнаружено, что не только рекристаллизация влияет на содержание Li в кварце, но и сама примесь способствует ее реализации. Об этом свидетельствуют отдельные отклонения от закономерностей протекания первой и второй стадий рекристаллизации в кварце с низким содержанием лития. К образцам подобного типа относятся обр. 35, 5, 11 и 9, составляющие генетическую группу С (см. изогену 1 на рис. 4б). В частности, в обр. 35 с содержанием $N_{Ti} = 1.3$ г/т реализуется лишь первая стадия динамической рекристаллизации, хотя во всех других образцах с такими же значениями N_{Ti} протекает вторая стадия. Та же тенденция проявляется в обр. 5 и 11. Имея более высокое содержание изоморфного титана, чем обр. 1, 13 и 18 (см. табл. 1), они занимают крайнее левое положение на графике зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ (см. прямую 2 на рис. 5а), что указывает на меньшую степень их рекристаллизации.

Данные факты свидетельствуют о влиянии примеси Li на скорость рекристаллизации кварца. Чем больше Li в минерале, тем легче она осуществляется. Видимо, этим объясняется высокая скорость рекристаллизации кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй, где замечена наибольшая близость между значениями C_{Al} и N_{Al} (см. табл. 1, обр. 45в и 46).

Вероятная модель сложных алюминиевых комплексов

Анализ графиков $C_{Al}(C_{Li})$ для второй стадии рекристаллизации позволяет судить о составе сложных алюминиевых комплексов. Углы их наклона, как и в случае первой стадии, несут информацию о количествах ионов Al^{3+} и Li^+ , поступающих в кварц или уходящих из него при рекристаллизации. Эти сведения помогают установить состав разрушаемых комплексов.

Как нетрудно определить, тангенс углов наклона графиков зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для второй стадии рекристаллизации кварца месторождений Дарасун (см. прямую 2 на рис. 5а) и Талатуй (см. прямую 4 на рис. 5в) приблизительно равен 8, т. е. в 2 раза больше, чем для первой стадии рекристаллизации. Поэтому можно полагать, что на второй стадии процесс разрушения сложных комплексов сопровождается потерей двух ионов Al^{3+} на каждый приобретенный ион Li^+ . Тип сложных комплексов, распадающихся по такой схеме, мы назвали D_1 .

При этом значение тангенса угла наклона графика $C_{Al}(C_{Li})$ для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй (см. прямую 5 на рис. 5г) близко к 12, т. е. примерно в 3 раза больше, чем для аналогичных графиков, наблюдаемых на первой стадии рекристаллизации. Это дает основание предполагать, что указанный график описывает процесс разрушения сложных комплексов, в котором на один вытесненный ион Li^+ приходится три потерянных иона Al^{3+} . Видимо, набор этих ионов и составляет один первичный сложный комплекс, названный нами D_2 .

Сложные комплексы D_1 и D_2 , скорее всего, имеют одинаковую структуру и различаются только ионами-компенсаторами. Поэтому можно допустить, что в состав сложного комплекса D_1 также входят три иона Al^{3+} , а ионом-компенсатором является протон. Тогда становится ясным, почему при его разрушении возникают два лишних иона Al^{3+} и появляется потребность в захвате иона-компенсатора Li^+ . Третий ион Al^{3+} , ранее входивший в состав сложного комплекса D_1 , при рекристаллизации внедряется в упорядоченную кристаллическую структуру кварца. Вместо иона-компенсатора H^+ для образовавшейся изоморфной примеси Al захватывается ион Li^+ .

Структура сложных алюминиевых комплексов в кварце неизвестна. Не исключено, что они связаны с кластерами или представляют собой молекулы HA_3O_5 (или $LiAl_3O_5$), локализованные в зонах высокой дефектности кварца.

Влияние стадийности рудообразования на рекристаллизацию кварца и содержание в нем сложных алюминиевых комплексов

Образование большого количества сложных алюминиевых комплексов в кварце может происходить при высоком содержании ионов металлов в минералообразующем растворе, что характерно для рудных процессов. Наиболее заметным оно должно быть на ранних стадиях рудообразования, когда рудообразующий раствор имеет максимальную температуру и, как правило, содержит наибольшее количество ионов металлов, в том числе Al^{3+} . Часть этих ионов внедряется в кварц при кристаллизации и формирует сложные алюминиевые комплексы.

Высокотемпературные условия, сохраняющиеся при последующей рекристаллизации, могут приводить к распаду сложных алюминиевых комплексов. Поэтому на ранних стадиях рудообразования имеются условия для реализации второй стадии рекристаллизации кварца.

На поздних стадиях рудообразования температура минералообразующего раствора уменьшается, как и концентрация ионов металлов в нем. Итогом этого становится резкое снижение в кварце содер-

жаний сложных алюминиевых комплексов и отсутствие условий для их распада. В результате в кварце осуществляется первая стадия рекристаллизации.

Примесь Al как генетический признак рудного кварца

Из сказанного следует, что присутствие в кварце большого количества сложных алюминиевых комплексов может служить признаком его кристаллизации из рудообразующих растворов. Тем самым подтверждается выдвинутое ранее предположение, что высокие валовые содержания примеси алюминия C_{Al} способны играть роль индикаторов рудного кварца (Горячев, 1984). Одновременно с этим нужно учитывать, что последующая рекристаллизация способна приводить к распаду сложных алюминиевых комплексов, в результате которого рудный кварц становится практически неотличимым от безрудного. Поэтому величину C_{Al} нельзя считать надежным генетическим признаком рудного кварца.

Более предпочтительным представляется использование значений $(C_{Al})^0$, отвечающих содержаниям Al в кварце, существовавших в момент его возникновения, т. е. до начала рекристаллизации. Они соответствуют валовым содержаниям Al в неизменном кварце и в большей степени отражают уровень содержания ионов металлов в минералообразующем растворе. Порядок определения величин $(C_{Al})^0$ описывался ранее. Для их нахождения необходимо оценить длины отрезков, отсекаемых графиками $C_{Al}(C_{Li})$ от оси ординат.

Анализ графиков на рис. 5 показывает, что наблюдается связь между значениями $(C_{Al})^0$ в кварце и масштабом месторождений, из которых он отбирался. Действительно, для крупного месторождения Дарасун, запасы которого в настоящее время составляют 100 т, значение $(C_{Al})^0$ может превышать 800 г/т. Среднее по запасам месторождение Талатуй (около 30 т) характеризуется величиной $(C_{Al})^0$, близкой к 350 г/т. Наконец, для кварца мелкого месторождения золота Теремкинское (10 т) значение $(C_{Al})^0 \approx 100$ г/т.

Как отмечалось, месторождения Дарасун, Талатуй и Теремкинское формируют единую рудообразующую систему (Prokofiev et al., 2009). Возможно, что разная металлоносность рудообразующих растворов этой системы предопределила появление различных по масштабу месторождений золота.

Нужно заметить, что для кварца, не связанного с рудным процессом, значения $(C_{Al})^0$ существенно ниже 100 г/т. Так, для образцов кварца, исследованных в работе (Iwasaki et al., 1991), величины $(C_{Al})^0$ варьируют в основном в пределах от нулевых значений до 20 г/т.

ВЫВОДЫ

1. Исследования методами ЭПР и LA-ICP-MS кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Дарасун, Теремкинское и Талатуй) свидетельствуют, что примесь Al присутствует в нем преимущественно в двух формах – в виде изоморфной примеси и сложных алюминиевых комплексов. Изоморфная форма образуется при кристаллизации и рекристаллизации кварца, а сложные алюминиевые комплексы возникают только при кристаллизации.

2. Сложные алюминиевые комплексы термически нестабильны и потому могут распадаться при рекристаллизации кварца. Данные изучения процесса их распада показывают, что в состав каждого сложного комплекса входят три иона Al^{3+} и один ион-компенсатор H^+ или Li^+ .

3. Между валовыми концентрациями примесей алюминия (C_{Al}) и лития (C_{Li}) в кварце существует тесная взаимосвязь, вид которой отражает характер структурных преобразований в минерале при рекристаллизации. С учетом этого выявлены две стадии рекристаллизации.

Первая стадия осуществляется при относительно низких температурах рекристаллизации кварца и сопровождается захватом в равных количествах ионов Al^{3+} и Li^+ . Их поступление обеспечивает возрастание в минерале содержания изоморфной примеси Al. Причем лишь малая часть захваченных ионов Al^{3+} внедряется в зоны совершенной кристаллической структуры кварца и регистрируется методом ЭПР.

Вторая стадия, реализующаяся при более высоких температурах, приводит к распаду сложных алюминиевых комплексов и формированию за их счет дополнительного количества изоморфной примеси Al. Протекание второй стадии может быть различным для образцов кварца с низким и высоким содержанием лития.

4. Установлено, что рудный кварц содержит сложные валовые содержания Al, связанные со сложными алюминиевыми комплексами. Обогащение этой формой примеси происходит при кристаллизации кварца из рудообразующих растворов с высокой концентрацией ионов металлов. Полученные результаты подтверждают возможность использования повышенных содержаний алюминия C_{Al} в качестве индикатора рудного кварца.

5. Выявление рудного кварца по значениям C_{Al} должно проводиться с учетом процессов разрушения сложных алюминиевых комплексов при рекристаллизации. Вследствие этого значение C_{Al} не всегда отвечает исходному содержанию алюминия $(C_{Al})^0$, наблюдаемого после кристаллизации кварца. Для нахождения величины $(C_{Al})^0$ необходимы построение и анализ экспериментальной зависимости $C_{Al}(C_{Li})$ для исследуемых образцов кварца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бершов Л.В., Крылова М.Д., Сперанский А.В. (1975) Электронно-дырочные центры O^- - Al^{3+} и Ti^{3+} в кварце как показатель температурных условий регионального метаморфизма. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (10), 113-117.
- Горячев Н.А. (1984) Типоморфные особенности жильного кварца месторождений золотокварцевой мало-сульфидной формации (Верхояно-Колымская складчатая область). Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Якутск: ИГ ЯФ СО АН СССР, 208 с.
- Лютюев В.П. (2004) Структура и спектроскопия халцедона. Екатеринбург: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 116 с.
- Марфунин А.С. (1975) Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 327 с.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Зорина Л.Д., Куликова З.И., Матель Н.Л., Колпакова Н.Н., Ильина Г.Ф. (2000) Генетические особенности золотосульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). *Геол. рудн. месторожд.*, **42**(6), 526-548.
- Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Бакшеев И.А., Плотинская О.Ю., Кудрявцева О.Е., Ишков Ю.М. (2004) Состав минералов и условия формирования руд Теремкинского месторождения золота (Восточное Забайкалье, Россия). *Геол. рудн. месторожд.*, **46**(5), 385-406.
- Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д., Коваленкер В.А., Акинфиев Н.Н., Бакшеев И.А., Краснов А.Н., Юргенсон Г.А., Трубкин Н.В. (2007) Состав, условия формирования руд и генезис месторождения золота Талатуй (Восточное Забайкалье, Россия). *Геол. рудн. месторожд.*, **49**(1), 37-76.
- Раков Л.Т. (2006) Механизмы изоморфизма в кварце. *Геохимия*, (10), 1085-1096.
- Раков Л.Т., Шурига Т.Н. (2009) Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца. *Геохимия*, (10), 1086-1102.
- Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (2019а) Ионы-компенсаторы H^+ и Li^+ в структурных каналах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса. *Геол. рудн. месторожд.*, **61**(1), 75-96.
- Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (2019б) Элементы-примеси в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса. *Геол. рудн. месторожд.*, **61**(2), 72-92.
- Румянцев В.Н. (1970) Структурный Al в кварце как индикатор физико-химических условий кристаллизации. *Зап. ВМО*, **6**(108), 647-657.
- Ставров О.Д., Моисеев Б.М., Раков Л.Т. (1978) Исследование зависимости между концентрациями алюминиевых центров и содержанием в природных кварцах щелочных элементов. *Геохимия*, (3), 333-339.
- Урицкий М.З., Цидильковский В.И. (2014) Роль акцепторной примеси в переносе протонов в протонпроводящих оксидах. *ФТТ*, **56**(11), 2104-2110.
- Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. (1991) Методические рекомендации. (Исполн. Л.Т. Раков и др.). М.: ВИМС, 16 с.

- Dennen W.H., Blackburn W.H., Quesada A. (1970) Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contrib. Miner. Petrol.*, **27**(4), 332-342.
- Iwasaki H., Iwasaki F., Oliveira V.A.R., Hummel D.C.A., Pasquali M.A., Guzzo P.L., Watanabe N., Suzuki C.K. (1991) Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. *Jpn. J. Appl. Rhys.*, **30**(7), 1489-1495.
- Müller A., Keyser W., Simmons W.B., Webber K., Wise M., Beurlen H., Garate-Olave I., Roda-Robles E., Galliski M.A. (2021) Quartz chemistry of granitic pegmatites: Implications for classification, genesis and exploration. *Chem. Geol.*, **584**(5), 120507. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120507>
- Passchier C.W., Trouw R.A.J. (1996) Microtectonics. Berlin: Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 289 p.
- Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L. (2009) Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems. *Large igneous Provinces of Asia. Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the Int. Symp.* Novosibirsk: Sibprint, 251-254.
- Weil J.A. (1984) A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Miner.*, (10), 149-165.
- Bershov L.V., Krylova M.D., Speransky A.V. (1975) Electron-hole centers of O-Al³⁺ and Ti³⁺ in quartz as an indicator of temperature conditions of regional metamorphism. *Izv. AN USSR. Ser. Geol.*, **10**, 113-117. (In Russ.)
- Dennen W.H., Blackburn W.H., Quesada A. (1970) Aluminum in quartz as a geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **27**(4), 332-342.
- Express determination by EPR of the contents of isomorphic impurities in samples of quartz raw materials. (1991) Methodological recommendations. (Ed. L.T. Rakov et al.). Moscow, VIMS, 16 p. (In Russ.)
- Goryachev N.A. (1984) Typomorphic features of vein quartz of gold deposits-quartz low-sulfide formation (Verkhoyano-Kolyma folded region). Cand. geol. and min. sci. diss. Yakutsk, IG YAF SO AN SSSR, 208 p. (In Russ.)
- Iwasaki H., Iwasaki F., Oliveira V.A.R., Hummel D.C.A., Pasquali M.A., Guzzo P.L., Watanabe N., Suzuki C.K. (1991) Impurity content characterization of Brazilian quartz lascas. *Jpn. J. Appl. Rhys.*, **30**(7), 1489-1495.
- Lyutov V.P. (2004) Structure and spectroscopy of chalcodony. Ekaterinburg, IG Komi NTs UrO RAN, 116 p. (In Russ.)
- Marfunin A.S. (1975) Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. Moscow, Nedra Publ., 327 p. (In Russ.)
- Müller A., Keyser W., Simmons W.B., Webber K., Wise M., Beurlen H., Garate-Olave I., Roda-Robles E., Galliski M.A. (2021) Quartz chemistry of granitic pegmatites: Implications for classification, genesis and exploration. *Chem. Geol.*, **584**(5), 120507. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120507>
- Passchier C.W., Trouw R.A.J. (1996) Microtectonics. Berlin, Heidelberg; N. Y., Springer-Verlag, 289 p.
- Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Zorina L.D., Baksheev I.A., Grichuk D.V., Krasnov A.N., Selector S.L. (2009) Vertical mineralogical-geochemical zoning of Mesozoic Transbaikalia fluid-magmatic gold systems. *Large igneous Provinces of Asia. Mantle Plumes and Metallogeny. Abstracts of the Int. Symp.* Novosibirsk: Sibprint, 251-254.
- Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Zorina L.D., Kulikova Z.I., Matel N.L., Kolpakova N.N., Ilyina G.F. (2000) Genetic features of the Darasun gold-sulfide deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **42**(6), 474-495 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **42**(6), 526-548).
- Prokofiev V.Yu., Zorina L.D., Baksheev I.A., Plotinskaya O.Yu., Kudryavtseva O.E., Ishkov Yu.M. (2004) Composition of minerals and conditions of ore formation of the Teremkin gold deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **46**(5), 332-352 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **46**(5), 385-406).
- Prokofiev V.Yu., Zorina L.D., Kovalenker V.A., Akinfiyev N.N., Baksheev I.A., Krasnov A.N., Yurgenson G.A., Trubkin N.V. (2007) Composition, conditions of ore formation and genesis of the Talatui gold deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **49**(1), 31-68 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **49**(1), 37-76). <https://doi.org/10.1134/S1075701507010023>
- Rakov L.T. (2006) Mechanisms of isomorphic substitution in quartz. *Geochem. Int.*, **44**, 1004-1014 (translated from *Geokhimiya*, (10), 1085-1096). <https://doi.org/10.1134/S0016702906100053>
- Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Zorina L.D. (2019a) H⁺ and Li⁺ compensator ions in structural channels of quartz from gold deposits of the Darasun gold ore field (Eastern Transbaikalia, Russia): electron paramagnetic resonance data. *Geol. Ore Depos.*, **61**(1), 74-97 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **61**(1), 75-96). <https://doi.org/10.1134/S1075701519010057>
- Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Zorina L.D. (2019b) Impurity elements in quartz from gold deposits of the Darasunsky ore field (Eastern Transbaikalia, Russia): electron paramagnetic resonance data. *Geol. Ore Depos.*, **61**(2), 162-184 (translated from *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **61**(2), 72-92). <https://doi.org/10.1134/S107570151902003X>
- Rakov L.T., Shuriga T.N. (2009) The structural dynamic state of quartz as a criterion of its genesis. *Geochem. Int.*, **47**(10), 1021-1035 (translated from *Geokhimiya*, (10), 1086-1102). <https://doi.org/10.1134/S0016702909100061>
- Rumyantsev V.N. (1970) Structural Al in quartz as an indicator of physico-chemical conditions of crystallization. *Zap. VMO*, **6**(108), 647-657. (In Russ.)
- Stavrov O.D., Moiseev B.M., Rakov L.T. (1978) Investigation of the dependence between the concentrations of aluminum centers and the content of alkaline elements in natural quartz. *Geokhimiya*, (3), 333-339. (In Russ.)
- Uritsky M.Z., Tsidilkovsky V.I. (2014) Role of an acceptor impurity in the proton transfer in proton-conducting oxides. *Physics of the Solid State*, **56**, 2173-2180 (translated from *FTT*, **56**(11), 2104-2110). <https://doi.org/10.1134/S1063783414110298>
- Weil J.A. (1984) A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Miner.*, (10), 149-165.

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>

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 isomorphic 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

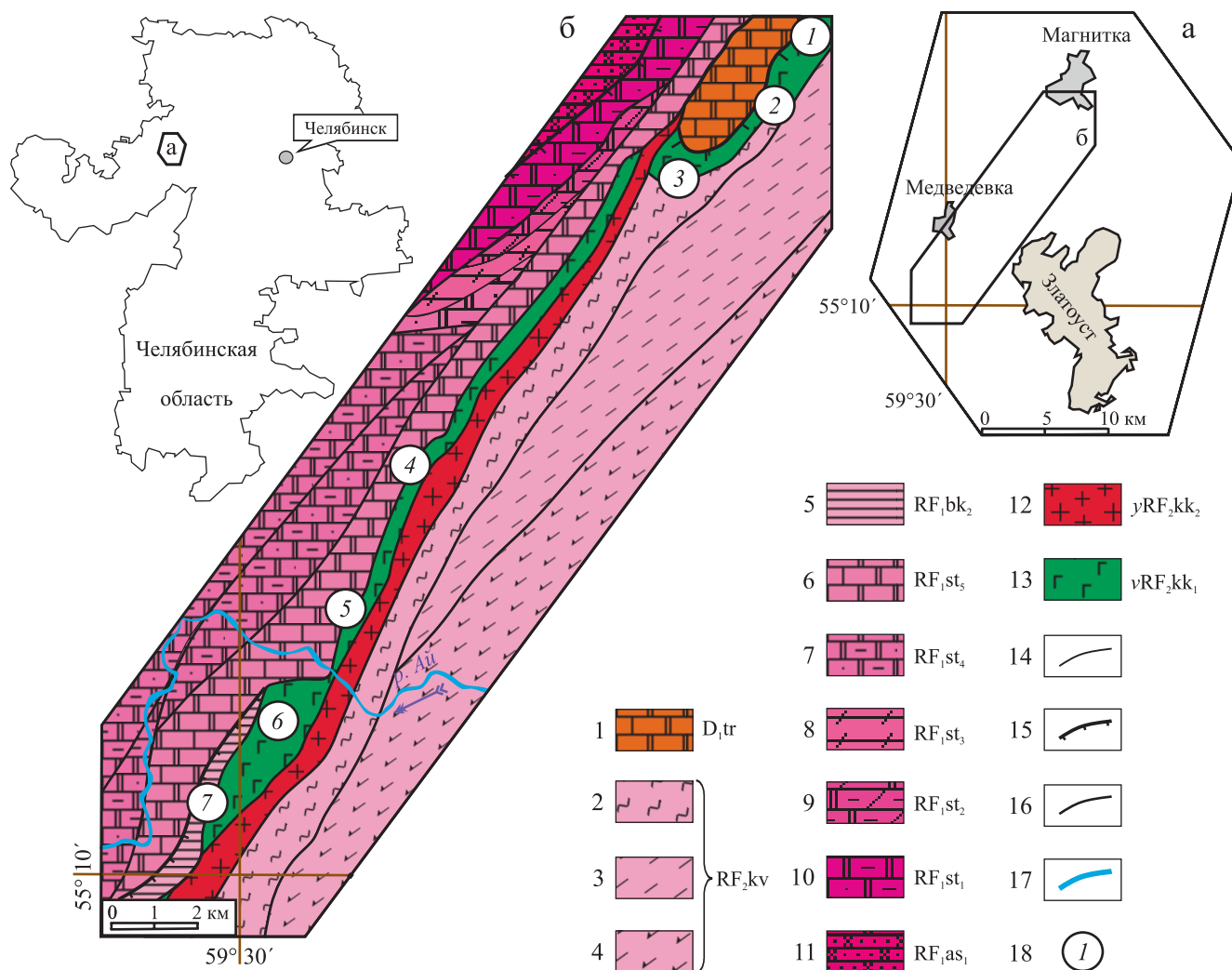


Рис. 1. Географическая (а) и геологическая (б) схемы района работ.

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, алевроитистые; 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				Шишимская				Перовскитовая					
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
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	32.38	33.03	32.24	32.54
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	23.53	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	22.42	22.19	22.56	22.74
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.	0.08	0.25	0.01	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	0.5	0.72	0.6	0.58
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	34.37	35.37	34.72	34.21
Сумма	100	100	100.01	100.12	100	99.99	100	99.99	100	100.01	100	100	99.99	101.07	99.15	100.86	98.63	96.4
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	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	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.	0.01	0.02	0	Н.п.о.
Fe	0	0	0	0	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	3.16	3.23	3.22	3.25
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	1.42	1.38	1.43	1.48
Al	0	0	0.16	0.06	0.01	0.01	0	0	0	0.03	0	0.06	0	0	0.01	0	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	0.41	0.4	0.36	0.36
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	1.84	1.78	1.79	1.84
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	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
Сумма	2.97	2.92	3	3	3	3	2.96	2.96	2.97	3	3	3	2.99	2.97	3	3	3	2.9

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 распространенными 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 друзьями 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-

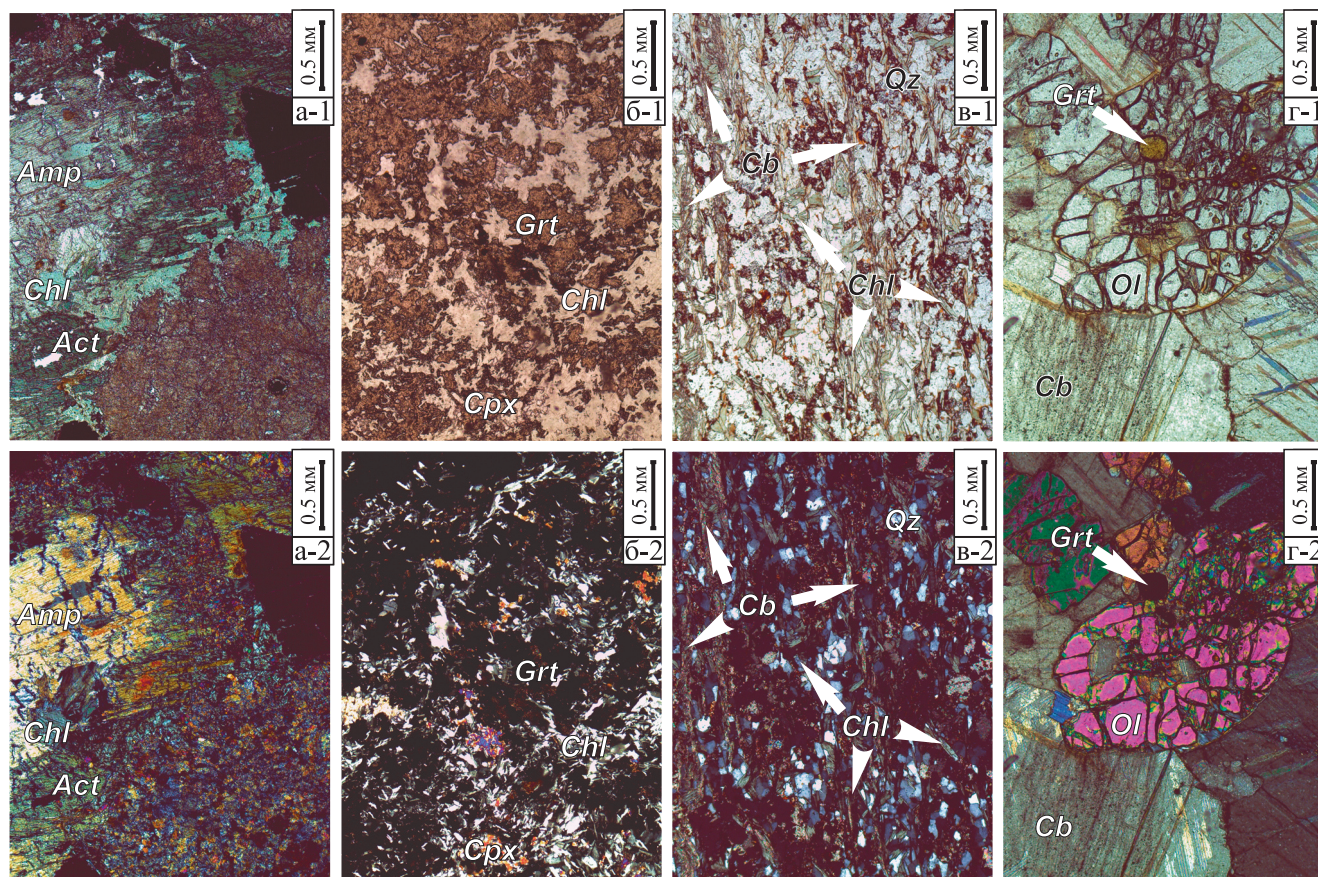


Рис. 2. Породы из минеральных копей Южного Урала в шлифах.

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-

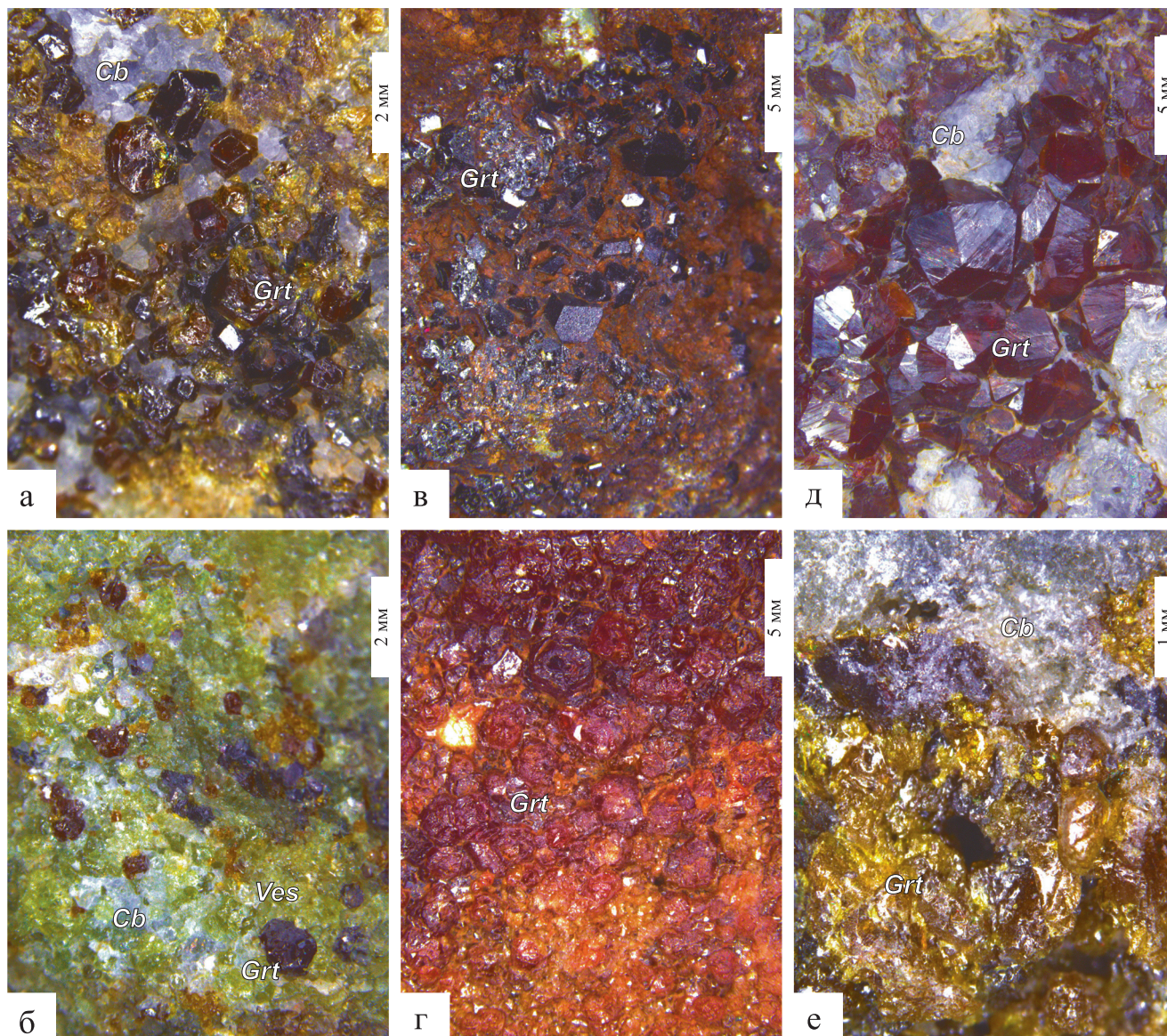


Рис. 3. Фотографии минералов из силикатно-карбонатных пород Прасковье-Евгеньевской копи (а), скарнов Зеленцовской копи (б), силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи (в), скарнов Губенского массива (г), скарнов Ахматовской копи (д), силикатно-карбонатных пород Шишимской копи (е).

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%

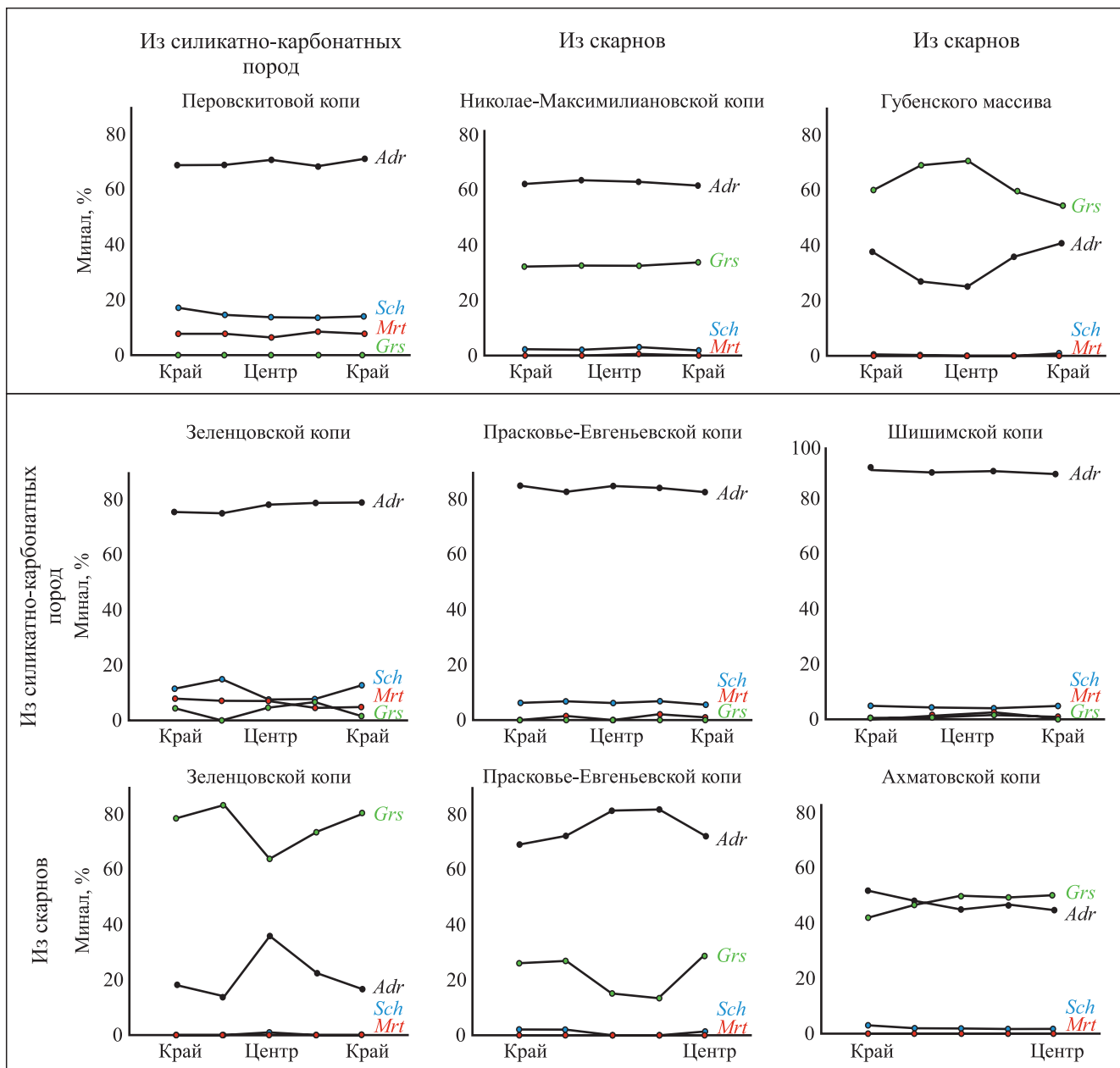


Рис. 5. Изменчивость минального состава по профилю изученных гранатов.

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 скарнов Ахматовской копи примерно в равных долях присутствуют андрадитовый и гроссуляровый миналы. В составе всех гранатов из скарнов на долю шорломитового и моримотоитового миналов приходится не более 3%.

В отличие от гранатов из скарновых 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 $r = 0.31$ (2σ)), 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 ($\sum REE$ 2895 г/т) на порядок больше, чем в грана-

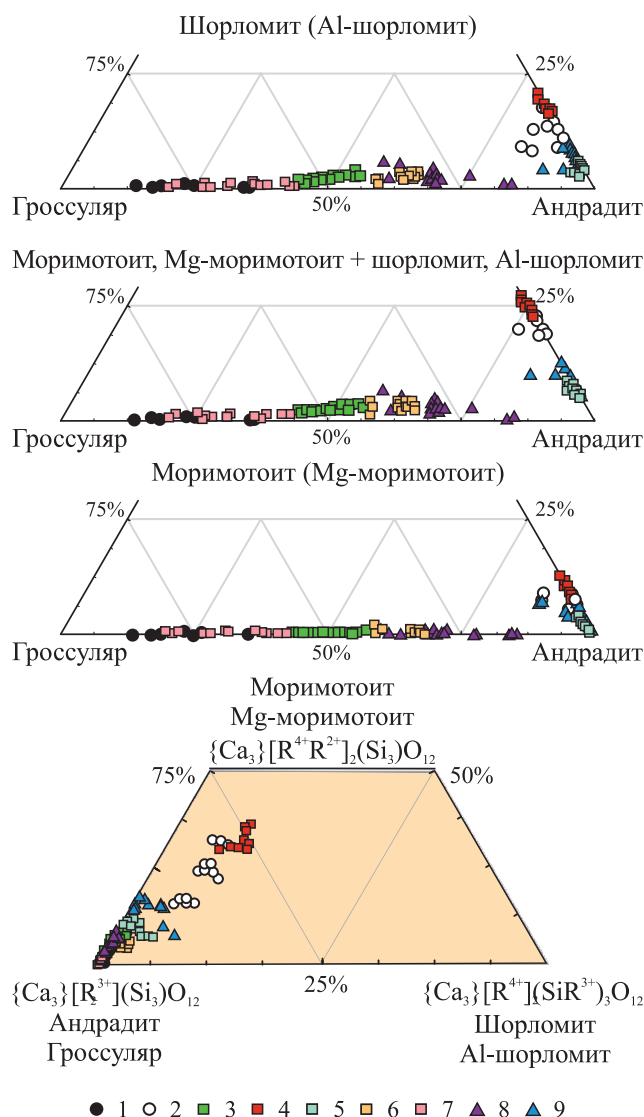


Рис. 6. Диаграмма минального состава изученных гранатов.

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 ($\sum REE$ 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-

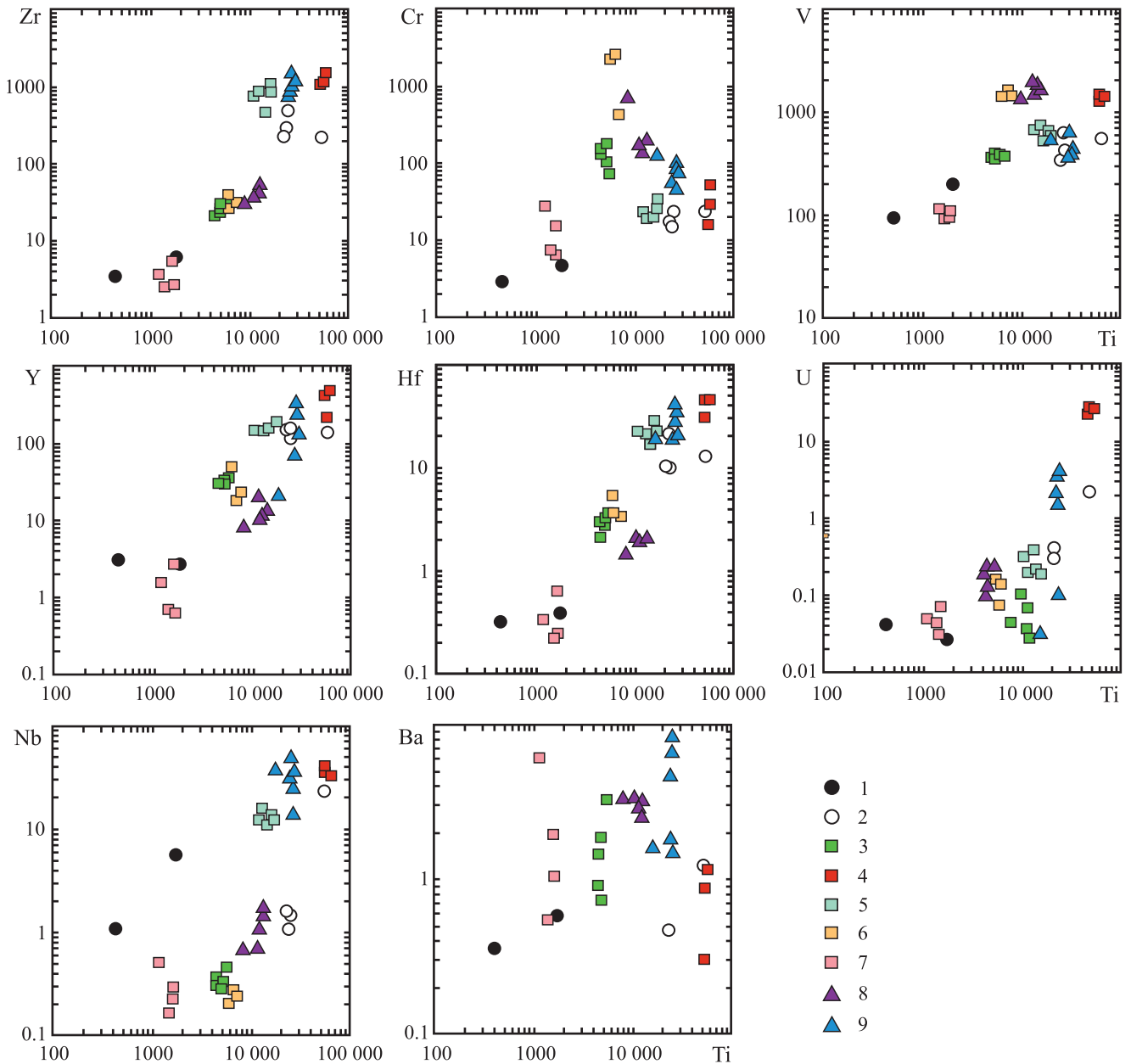


Рис. 7. Графики содержания (г/г) Ti относительно редких элементов в составе гранатов.

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.

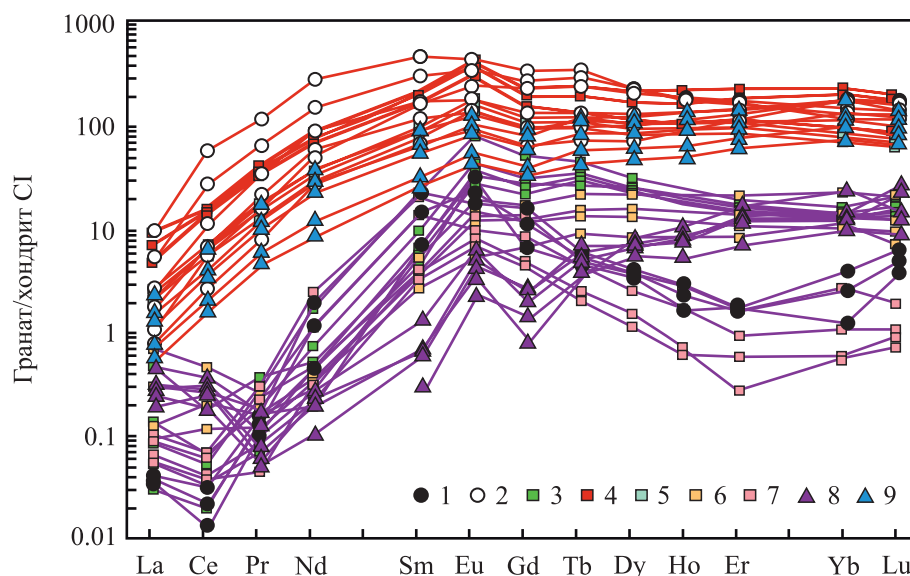


Рис. 8. Спектры распределения REE, нормированные по хондриту CI (McDonough, Sun, 1995).

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 на следствием 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.

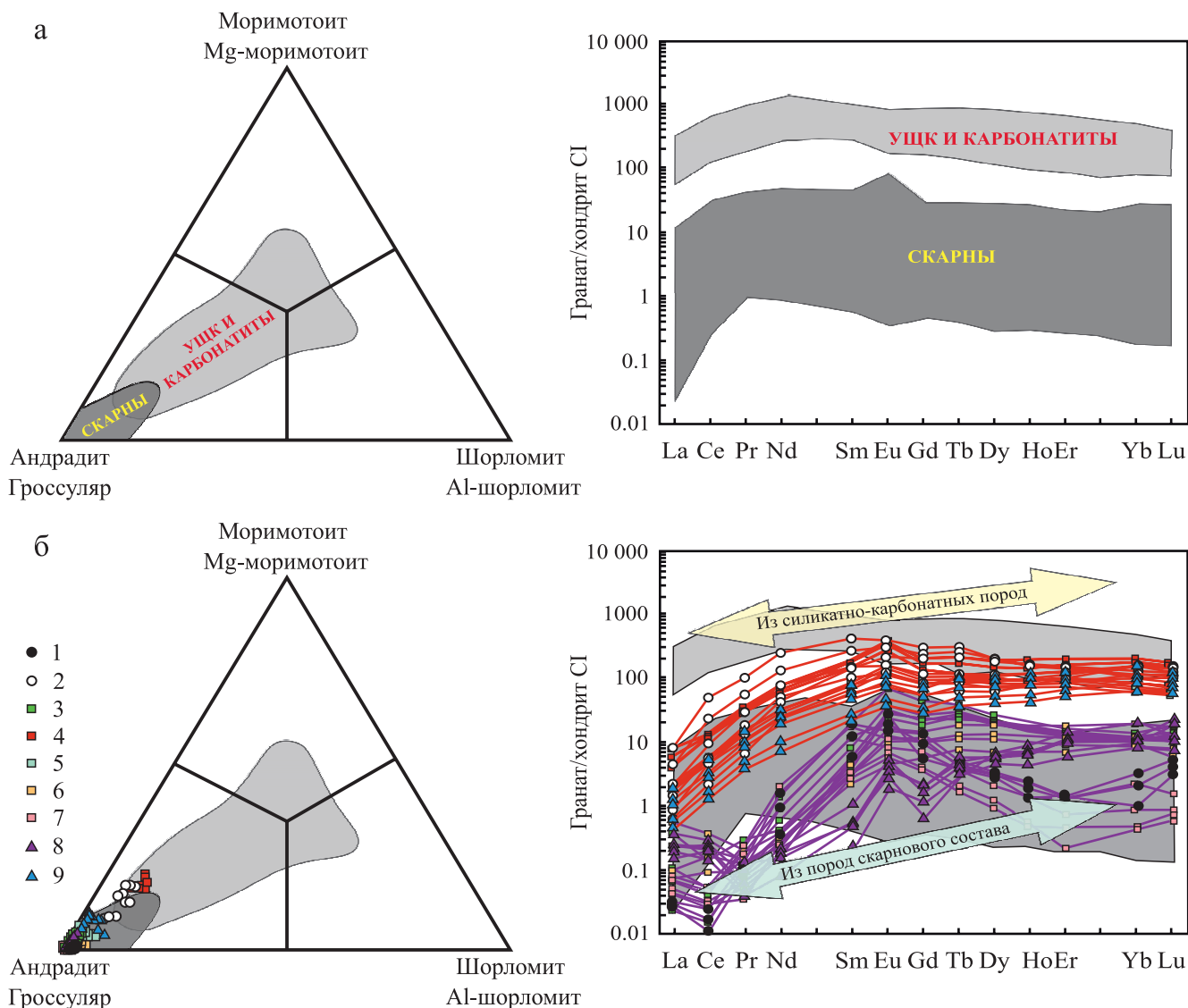


Рис. 9. Обобщенный состав гранатов из пород различного генезиса (треугольная диаграмма в минальных долях и диаграмма спектров распределения REE).

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 рядуgrossуляр–андрадит–Ti-андрадит. Гранаты из скарновых минеральных ассоциаций имеют промежуточный состав между ан-

драдитом и grossуляром, 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 простираия 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 микроанализами 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., Сугораква 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 C-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., Лепихина 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-Saividasan 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>

Ювелирный гранат альмандин месторождения Кителя (Карелия): состав и спектроскопические свойства

В. П. Лютоев¹, А. Б. Макеев², Е. Н. Терехов³

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35, e-mail: abmakeev@igem.ru

³Геологический институт РАН, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 7, e-mail: tereh@ilran.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г., принята к печати 19.01.2023 г.

Объект исследования. Химический состав и спектроскопические свойства ювелирного граната альмандина месторождения Кителя в Северном Приладожье (Карелия). **Материалы и методы.** Исследованы химический состав, элементы-примеси, минеральные включения, спектроскопические свойства (ИКС, ЯГР – мёссбауэровская спектроскопия, спектры поглощения) ювелирных кристаллов альмандина. **Результаты.** Выявлено, что кристаллы граната имеют слабовыраженный зональный состав, который варьируется от $Alm_{75}Pir_{15}Sps_7Grs_3$ в центре до $Alm_{80}Pir_{14}Sps_4Grs_2$ на их краях, т. е. содержание Са и Мп уменьшается к краям зерен. Эта зональность гранатов характерна для процессов прогрессивного метаморфизма пород, в которых они образовались. В виде мелких включений в кристаллах граната присутствуют кварц, хлорит, слюда ФАСИ (биотит), ильменит, рутил, монацит, циркон, пирротин. Установлен состав хлорита, биотита, циркона. Рассчитан параметр кубической элементарной ячейки: $a_0 = 11.522 \pm 0.003 \text{ \AA}$. В ИК-спектре граната присутствуют линии поглощения: 995, 966, 901, 878, 638, 568, 528, 476, 455 cm^{-1} , характерные для пироп-альмандиновой разности. Мёссбауэровская спектроскопия установила незначительную примесь трехвалентного железа (Fe^{3+}) в структуре кительского граната ($\approx 1\%$ от суммы изоморфного железа). Полученные спектры оптического поглощения пластинок граната в видимой области света свидетельствуют, что ионы Fe^{2+} в додекаэдрических позициях, в меньшей степени додекаэдрические ионы Mn^{2+} , а также, возможно, октаэдрические ионы Fe^{3+} ответственны за яркую красно-малиновую окраску пироп-альмандина месторождения Кителя. **Выводы.** Получен “портрет” типоморфных особенностей (состава и свойств) ювелирного граната пироп-альмандина месторождения Кителя. Этот портрет, несомненно, поможет распознавать исторические находки ограненных или кабошонизированных разностей альмандина в ювелирных изделиях, церковной утвари не только в России, но и в Европе (в которую этот ювелирный материал вывозился в XVII столетии). Сохранность ювелирных разностей граната во вмещающей породе обусловлена наличием тонких аморфных келефитовых оболочек или мягких минералов (серицита, хлорита, каолинита и др.).

Ключевые слова: гранат альмандин, месторождение Кителя, Карелия, состав, спектроскопические свойства, ИКС, ЯГР, спектры поглощения

Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках тем НИР государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН – 1021062211108-5-1.5.2, ИГЕМ РАН – № FMMN-2021-0005, ГИН РАН – № FMMG-2023-0007

Almandine jewelry garnet from the Kitelya deposit (Karelia): composition and spectroscopic properties

Vladimir P. Lyutoev¹, Alexander B. Makeyev², Evgeniy N. Terekhov³

¹Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167000, Russia, e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, 35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: abmakeev@igem.ru

³Geological Institute RAS, 7 Pyzhevsky lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: tereh@ilran.ru

Received 01.12.2022, accepted 19.01.2023

Для цитирования: Лютоев В.П., Макеев А.Б., Терехов Е.Н. (2023) Ювелирный гранат альмандин месторождения Кителя (Карелия): состав и спектроскопические свойства. *Литосфера*, **23**(2), 247–269. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-247-269>

For citation: Lyutoev V.P., Makeyev A.B., Terekhov E.N. (2023) Almandine jewelry garnet from the Kitelya deposit (Karelia): composition and spectroscopic properties. *Lithosphere (Russia)*, **23**(2), 247–269. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-247-269>

Research subject. The chemical composition and spectroscopic properties of almandine jewelry garnets from the Kite-ly deposit in the Northern Ladoga region (Karelia). **Materials and methods.** The chemical composition, impurity elements, mineral inclusions and spectroscopic properties of almandine jewelry crystals were studied using IR and Mössbauer spectroscopy. **Results.** Garnet crystals were found to exhibit a weakly pronounced zonal composition, varying from $Alm_{75}Pir_{15}Sps_7Gr_3$ in the center to $Alm_{80}Pir_{14}Sps_4Gr_2$ at their edges. Therefore, the Ca and Mn contents decrease towards the grain edges. This zonality of garnets is characteristic of the processes of progressive metamorphism of their host rocks. The garnet crystals feature small inclusions of quartz, chlorite, mica FAcI (biotite), ilmenite, rutile, monazite, zircon and pyrrhotite. The composition of chlorite, biotite and zircon was established. The parameter of the cube unit cell $a_0 = 11.522 \pm \pm 0.003 \text{ \AA}$ was calculated. The IR absorption spectra of 995, 966, 901, 878, 638, 568, 528, 476 and 455 cm^{-1} are characteristic of the pyrope-almandine difference. Mössbauer spectroscopy revealed an insignificant admixture of trivalent iron (Fe^{3+}) in the structure of Kite-ly garnets ($\approx 1\%$ of the amount of isomorphic iron). The obtained optical absorption spectra of garnet plates in the visible light spectrum indicate that Fe^{2+} ions in dodecahedral positions, to a lesser extent dodecahedral Mn^{2+} ions, as well as possibly octahedral Fe^{3+} ions are responsible for the bright red-crimson color of pyrope-almandine from the Kite-ly deposit. **Conclusions.** A “portrait” of typomorphic features (composition and properties) of the pyrope-almandine jewelry garnet from the Kite-ly deposit was obtained. This portrait can be used when analyzing the historical finds of faceted or cabochonized differences of almandine in jewelry, church utensils in both Russia and Europe (where this jewelry material was exported during the 17th century). The preservation of garnet jewelry differences in the host rock is due to the presence of thin amorphous kelefite shells or soft minerals (sericite, chlorite, kaolinite etc.).

Keywords: almandine garnet, Kite-ly deposit, Karelia, composition, spectroscopic properties, IRS, JAGR–Mössbauer spectroscopy, absorption spectra

Funding information

The research was carried out within the framework of the research topics of the state task of IG FRC Komi SC UB RAS – 1021062211108-5-1.5.2, IGEM RAS – No. FMMN-2021-0005, GIN RAS – No. FMMG-2023-0007

ВВЕДЕНИЕ

В пределах восточной части Балтийского щита известно множество самых разнообразных пород с гранатом. Это породы так называемого регионального метаморфизма: гранат-пироксеновые, гранат-плагиоклаз-кварцевые кристаллосланцы (основные и кислые гранулиты), гранатовые амфиболиты и гранат-кианитовые гнейсы, гранат-ставролитовые и гранат-слюдистые сланцы. Кроме разнообразных метасоматитов известны гранатовые разности магматических пород. Среди данного многообразия известны коллекционные находки образцов пород с гранатом. Прежде всего это ставролит-гранатовые разности, а также отдельные крупные коллекционные штуфы хорошо оформленного граната из района Кейв на Кольском п-ове (проявления Макзабах и Ров-гора), а также месторождение Шуерецкое в Кемском районе Карелии. Последнее славится крупными – до 30 см – кристаллами граната с чистой (ювелирной) оболочкой (до 1–2 мм), это месторождение разведывалось в качестве абразивного сырья. Выделений граната в породах бывает иногда так много, что при размыве гранатосодержащих пород образуются красные пески на морских и озерных пляжах в северной Карелии, которые описаны как “гранатовый берег” (Самсонов, Туринге, 1984). В последние годы гранат стал рассматриваться в качестве перспективного нерадиоактивного комплексного источника стратегических критических редкоземельных металлов (Y + HREE) и скандия (Ручьев, 2017).

При этом на фоне широкого распространения гранатосодержащих пород в регионе известно только одно месторождение действительно ювелирного граната – это Китильское, расположенное в Северном Приладожье. Геологическое и структурное положение этого месторождения, а также находки китильских гранатов в археологических раскопках отражены в работах (Рундквист, Москалева, 1985; Киевленко и др., 1987; Окулов и др., 2015; Азимов, Ризванова, 2021). Размер ювелирно-ограночных участков китильских гранатов обычно не превышает 1 см. Их цвет бордово-, фиолетово-красный. Кабошонный материал более крупный – до 3 см. Из-за густоты цвета гранаты прозрачны только в мелкой огранке. Для кабошенов более 1.5 см иногда применялась выпукло-вогнутая обработка. Для альмандина обычна фиолетово-красная окраска, которую С.В. Грум-Гржимайло связывает с присутствием иона Fe^{2+} в восьмерной координации, замещающего ион магния. По данным (Платонов и др., 1984), красные тона в окраске альмандина обусловлены совместным хромоформным действием ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в восьмерной и шестерной координации (Киевленко и др., 1987).

В данной работе приводятся новые данные о свойствах и физических характеристиках китильских гранатов альмандинов, которые не только могут быть использованы в работах по идентификации места происхождения археологических находок, но, возможно, помогут объяснить причины появления ювелирных разностей.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Собственно месторождение граната Кителя расположено в 70–150 м к югу от полотна железной дороги Сортавала – Питкяранта в районе отметки 42 км. На карте (рис. 1) показаны еще два прояв-

ления, но это фактически проявления коллекционного граната, которые были найдены еще геологами ПО “Северкварцсамоцветы”.

В структурном плане Кительское месторождение приурочено к синклинальному прогибу, сложенному филлитами и сланцами ладожской серии,

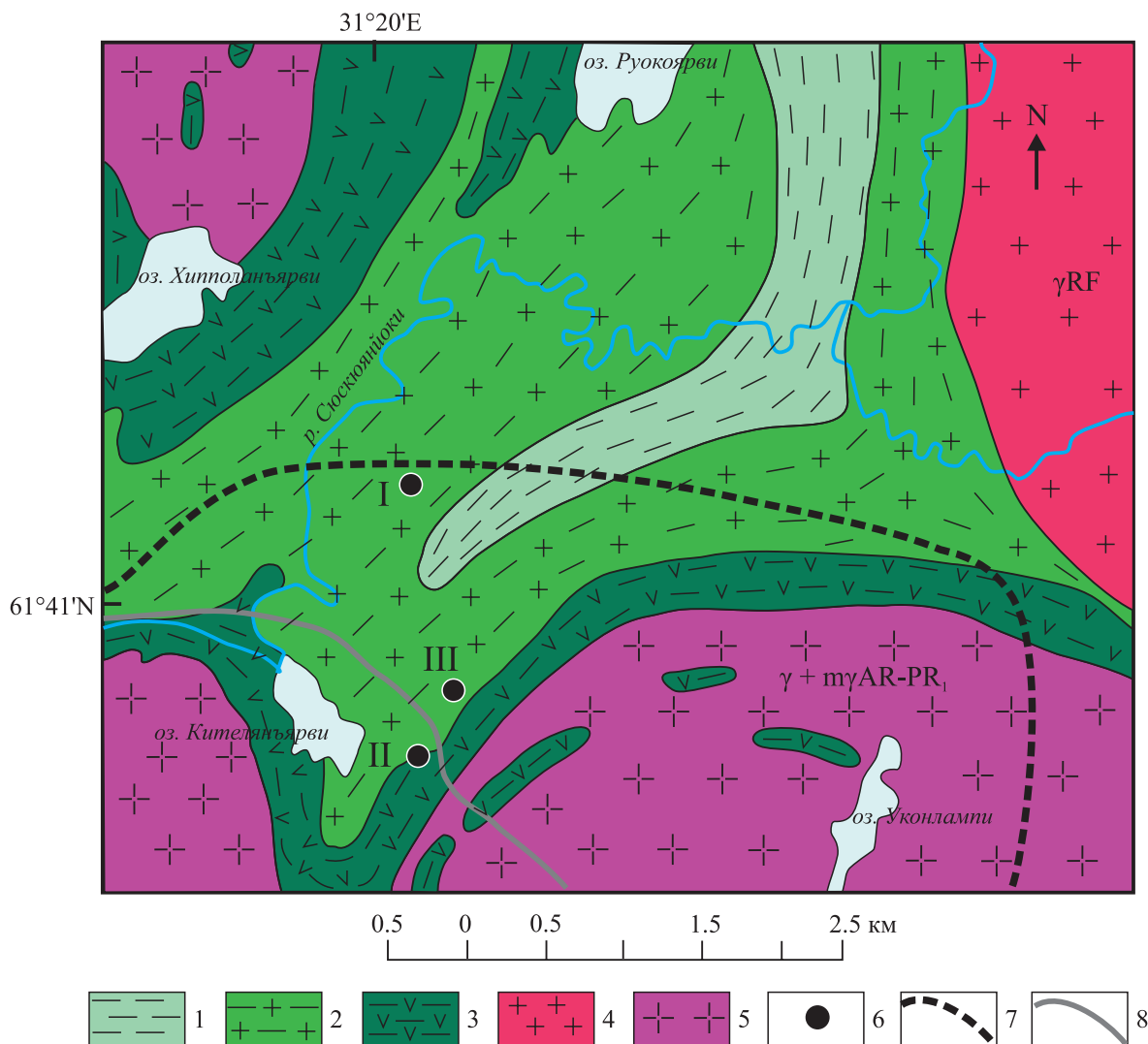


Рис. 1. Схематическая геологическая карта района Кительского гранатового месторождения (Северное Приладожье) (Окулов и др., 2015, с авторской редакцией).

1 – филлиты, кварц-биотитовые сланцы с силлиманитом, ставролитом и гранатом свиты пялкярви; 2 – порфиробластические сланцы с гранатом, силлиманитом и редко ставролитом свиты контиосари; 3 – амфиболиты, амфиболовые сланцы, мраморы и скарны сортавальской серии; 4 – граниты рапакиви (1.55 млрд лет); 5 – гранитогнейсы архейского фундамента, реоморфизованного в раннем протерозое (до становления гранитов рапакиви); 6 – участки Кительского месторождения (I – Железнодорожный, II – Озерный, III – Высотный); 7 – железнодорожное полотно; 8 – грунтовая дорога.

Fig. 1. Schematic geological map of the area of the Kitelsky garnet deposit (Northern Ladoga region) (Okulov et al., 2015, with the author's edition).

1 – phyllites, quartz-biotite shales with sillimanite, staurolite and garnet of the Pyalkyarvi formation; 2 – porphyroblastic shales with garnet, sillimanite and rarely staurolite of the Kontiosari formation; 3 – amphibolites, amphibolite shales, marble and scarna of the Sortavala series; 4 – rapakivi granites (1.55 Ga); 5 – granite-gneiss of the Archean the foundation, reomorphized in the early Proterozoic (before the formation of rapakivi granites); 6 – sections of the Kitelskoye deposit (I – Zheleznodorozhny, II – Ozernyi, III – Vysotnyi); 7 – railway track; 8 – dirt road.

зажатой куполами ремобилизованного архейского фундамента и более молодым Салминским массивом гранитов рапакиви. В обрамлении куполов развиты амфиболиты, которые рассматриваются или как стратиграфический горизонт, или как зона базификации. Гранаты спорадически встречаются на всей межкупольной площади и приурочены к гранат-биотитовым сланцам. В пределах южной части синформы гранаты в районе Кительского месторождения выделяются более крупными размерами, достигающими 2–3 см в поперечнике (против обычных для ладожских сланцев 2–4 мм). Какой-либо структурной закономерности местоположения ювелирных гранатов не установлено, кроме одинакового удаления от границ реморфизованных куполов. При этом поисковыми признаками ювелирного граната (который использовали геологи ПО “Северкварцсамоцветы”) являются сплошность сланцев и наличие гранитной неосомы в замках небольших складок.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

На основании археологических раскопок предполагается, что кристаллы граната альмандин Кительского месторождения появляются в Твери во второй половине XV – начале первой половины XVI в. (Окулов и др., 2015). По мнению историков, первыми историческими жителями Кителя были карелы, пришедшие в начале XVI в. с побережья Ладоги. Распахивая поля, кительские крестьяне начали собирать округлые темно-красные камни, которые называли “кителя киви”, впоследствии их увидели новгородские и московские купцы и определили их как анфракс, червцы или вениса – так называли “господина всех камней” – гранат на Руси. В ходе Ливонской войны, в 1580 г., Северное Приладожье было захвачено шведами, а местные жители были изгнаны с этих мест в более южные районы (Борисов, 2010). Появление в это время кительских гранатов в Новгороде, Твери и Москве, вероятно, отчасти связано с тем, что, покидая эти места, жители могли взять “на память” эти красивые образцы камня.

Опустевшие земли заселялись финнами, которые под руководством шведов весь XVII в. разрабатывали гранатовые копи и, судя по остаткам древесного угля в древних копиях, осуществляли это преимущественно зимой. Ювелирные разности граната вывозились в Европу и использовались для украшения церковной утвари, галтовки бус, гранились и вставлялись в перстни и печати из драгоценных металлов. После окончания Северной войны (1721 г.) Россия вернула себе эти земли, но русские крестьяне-переселенцы не стали разрабатывать эти шведские “рубиновые” копи. Только в конце XVIII в. на эти гранаты вновь обратили внимание, но это были отдельные богатые любители

драгоценностей. Впоследствии кительские венисы сыграли немалую роль в становлении минералогической науки, но массовой добычи не было.

В советские годы, несмотря на огромное количество геологических работ по Северному Приладожью, целенаправленных исследований кительского граната было очень мало, отчасти из-за того, что долгие годы это месторождение изучалось геологами ПО “Северкварцсамоцветы”, которое ограничивало посещение копей. После этих работ, показавших плохие перспективы месторождения на ограниченное сырье, оно оказалось бесхозным, массы коллекционеров – любителей камня – начали активно его посещать. Первоначально в 1980–1990 гг. преимущественно шла перекопка с ситованием и промывкой древних “шведских” отвалов. Оказалось, что наиболее перспективные ювелирные разности граната легко выкрашиваются из породы, поэтому при их добыче из горных выработок (зимой) большое количество ювелирного товара уходило в отвалы. Причем, если кристалл граната крепко связан с вмещающей породой (биотитовым сланцем), то этот гранат, как правило, не ювелирный. Это обстоятельство связано с тем, что вокруг ювелирного граната существует своеобразная “мягкая” оболочка (из серицита, хлорита, каолинита), типичная для других драгоценных камней (Терехов, Акимов, 2013). По мере полной переработки старых “шведских” отвалов любители камня возобновляют ее, вплоть до настоящего времени проходят горные выработки в виде небольших карьеров, часто наследуются и обновляются поисковые каналы геологов ПО “Северкварцсамоцветы”. Причем эти каналы ориентированы в широтном направлении, тогда как древние глубокие (более 3 м) шведские выработки имеют меридиональное простирание, последние полностью завалены современными отвалами. Поэтому в настоящее время добывается исключительно коллекционный, а не ювелирный материал, в котором кристаллы граната расположены непосредственно в биотитовом сланце.

МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для настоящих исследований образцы граната отобраны из древних отвалов еще в 80-х гг. прошлого века. Наиболее качественные образцы, а их было не более 3–5%, еще в те годы были извлечены и использованы в изделиях. Оставшаяся часть визуально была разделена на две группы: проба ТК-5 (наиболее качественная, т. е. не трещиноватая и прозрачная), проба ТК-6 (менее качественная). Половина каждой пробы (ТК-5а и ТК-6а) массой до 100 г была в течение 10 дней обработана щавелевой кислотой. После стандартной пробоподготовки микроэлементы определялись методом ICP-MS, получено распределение редких элементов в гранате и вмещающей породе (табл. 1, рис. 2). Ока-

Таблица 1. Результаты анализа исследуемого материала методом LA-ICP-MS, г/т

Table 1. The results of the analysis of the studied material by the method LA-ICP-MS, ppm

Элемент	TK-5a	TK-5б	TK-6a	TK-6б	Тк2	Тк3	Тк1	Тк4	ЛВ2231
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	25	23	23	21	77	111	87	74	61
Be	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	1.92	2.30	3.00	2.10	1.95
Sc	204	203	185	185	31	31	23	20	23
V	60	57	63	61	215	294	206	186	186
Cr	189	135	199	197	242	293	221	195	216
Co	26	26	26	26	34	42	37	30	32
Ni	13.8	6.2	13.6	15.4	106	137	100	94	104
Cu	22.0	7.2	21.0	19.0	66	54	103	67	159
Ga	6.5	6.3	5.5	5.5	25	31	27	22	20
Rb	3.00	0.15	2.60	0.28	120	180	125	126	126
Sr	1.30	0.80	1.90	0.80	99	69	30	74	140
Y	304	291	287	278	31	26	14.2	16.5	13.3
Zr	32	21	34	24	181	226	151	137	156
Nb	1.16	0.41	1.06	0.33	15.2	18.8	14.6	12.0	13.0
Mo	10.7	1.6	12.0	2.8	2.50	1.41	1.69	1.89	2.40
Sn	1.74	0.43	0.60	0.99	2.3	3.0	2.4	2.0	2.3
Sb	0.095	0.085	0.092	0.240	0.053	0.025	0.031	0.061	0.073
Cs	0.20	<0.02	0.18	<0.02	9.2	12.4	9.9	8.4	8.1
Ba	9.90	1.34	11.80	4.40	325	565	322	365	372
La	5.1	2.6	8.9	3.2	31	44	31	28	27
Ce	10.2	5.1	17.4	6.1	63	89	60	57	54
Pr	1.16	0.58	2.10	0.71	7.2	10.6	7.2	6.7	6.2
Nd	4.4	2.4	7.7	2.7	27	41	28	25	24
Sm	1.2	0.8	2.0	1.0	5.5	8.9	5.6	4.6	4.6
Eu	0.33	0.27	0.47	0.35	1.19	1.65	0.86	1.00	1.28
Gd	6.8	6.4	7.8	7.0	5.3	8.4	5.0	4.3	4.3
Tb	3.5	3.5	3.8	3.6	0.82	1.15	0.65	0.59	0.57
Dy	41	40	40	39	5.4	5.6	3.3	3.2	2.9
Ho	11.0	11.1	10.6	10.4	1.15	0.98	0.55	0.62	0.49
Er	37	37	35	35	3.20	2.40	1.40	1.67	1.23
Tm	6.2	6.1	5.9	5.7	0.49	0.33	0.19	0.23	0.17
Yb	41	41	40	38	3.20	2.00	1.13	1.42	1.04
Lu	6.1	6.0	5.9	5.7	0.49	0.31	0.18	0.23	0.18
Hf	0.89	0.60	0.87	0.61	4.30	5.50	3.80	3.50	3.86
W	0.27	0.13	0.29	0.30	0.47	0.47	0.43	0.42	0.61
Tl	0.019	<0.005	0.016	<0.005	0.73	0.98	0.79	0.66	0.67
Pb	1.35	0.40	1.65	0.44	16.6	17.4	10.9	15.0	19.1
Th	1.67	0.95	2.80	1.12	8.3	12.3	9.6	8.3	8.1
U	0.50	0.24	0.62	0.26	2.6	4.0	2.6	2.7	2.5
Ta	0.24	0.16	0.25	0.2	1.1	1.5	0.96	1.1	1.0

Примечание. 1 – ювелирный гранат; 2, 4 – образцы граната, отмытые в щавелевой кислоте; 3 – гранат кабошонного качества (более трещиноватый, чем 1); 5–9 – силлиманит-гранат-биотитовые сланцы: 5 – вмещающие сланцы, где расположена наиболее перспективная современная горная выработка с гранатами ювелирного качества (TK-5, TK-6), 6 – сланцы из древней “шведской” горной выработки, откуда добывались гранаты ювелирного качества, 7–9 – гранатсодержащие сланцы в пределах месторождения, но без гранатов ювелирного качества.

Note. 1 – jewelry garnet; 2, 4 – garnet samples washed in oxalic acid; 3 – garnet cabochon quality (more fractured than 1); 5–9 – sillimanite-garnet-biotite shales: 5 – enclosing shales, where is the most promising modern mining with jewelry-quality garnet (TK-5, TK-6), 6 – shales from the ancient “Swedish” mining, from where jewelry-quality garnet were extracted, 7–9 – garnet-containing shales within the deposit that do not contain jewelry-quality garnet.

залось, что в пробах, отмытых в щавелевой кислоте, количество легких РЗЭ в 2–3 раза меньше, чем в исходных пробах. Это позволяет предполагать, что легкие РЗЭ концентрируются на поверхности кристаллов. Предположение, что на поверхности кри-

сталлов остались следы другого минерала (концентрактора легких РЗЭ), который мог раствориться в щавелевой кислоте, не подтвердилось рентгенофазовым анализом. Поэтому вероятно, что легкие РЗЭ могут накапливаться в ультрадисперсном состоя-

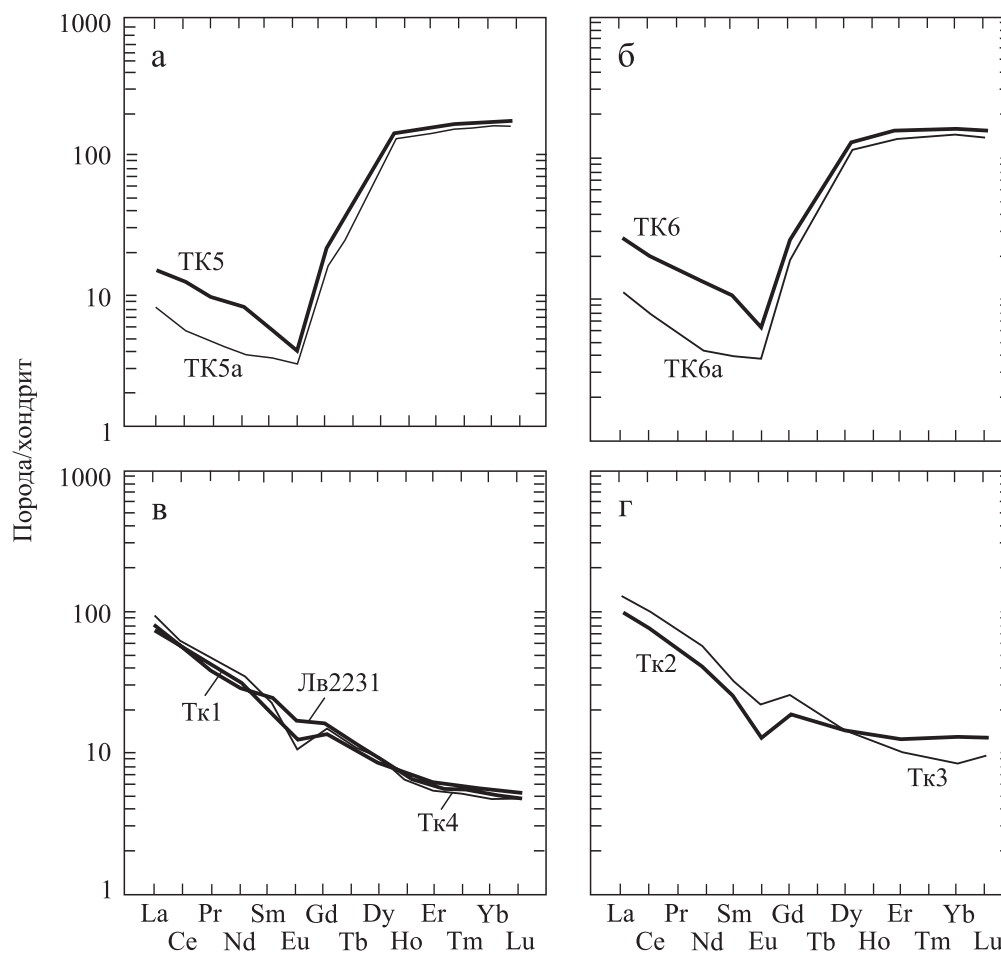


Рис. 2. Спектры REE, нормированные по хондриту.

а – гранат ювелирного качества; б – гранат кабошонного качества; в – вмещающие сланцы с коллекционным гранатом; г – сланцы с ювелирным гранатом альмандином. Обр. ТК-5а, ТК-6а – исходные; обр. ТК-5б, ТК-6б – отмытые в щавелевой кислоте.

Fig. 2. REE spectra normalized to chondrite.

а – jewelry quality garnet; б – garnet of kabashonny quality; в – enclosing slates with collectible garnet; г – slates with almandine jewelry garnet. Samples TK-5a, TK-6a – initial; samples TK-5b, TK-6b – washed in oxalic acid.

нии (в коллоидно-солевой форме) на поверхности и в трещинах кристалла граната.

Для спектроскопических исследований был изготовлен шлиф ТК-5б и использованы пять кристаллов граната ювелирного качества размером около 1 см. Для выполнения анализов из одного кристалла ювелирного качества (обр. Gr-K) выпиlena пластина, часть кристалла измельчена с выделением фракции 0.25–0.50 мм. Выпиленная пластинка отполирована с обеих сторон для получения спектров оптического поглощения (рис. 3). Толщина пластинки 0.41 мм. Из полученной крупки выделены чистые осколки граната и частички слюды. Гранатовая фракция крупки проанализирована методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, ^{57}Fe мёссбауэровской спектроскопии. Шлиф ТК-5б просмотрен на поляризации-

онном микроскопе (см. рис. 3в), получены спектры оптического поглощения, затем препарат напылен углеродом для выполнения химических анализов на электронном микроскопе.

Природные гранаты относятся к ортосиликатам с обобщенной структурной формулой $\text{X}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$. Восьмикоординированная додекаэдрическая позиция X обычно занята двухвалентными катионами (Mg, Fe, Mn, Ca), октаэдрическая позиция Y – трехвалентными катионами (Al, Fe, Cr), тетраэдрические позиции образованы изолированными силикатными группами. Величина постоянной кристаллической решетки прямо пропорциональна эффективному кристаллическому радиусу додекаэдрических (X^{2+}) и октаэдрических (Y^{3+}) катионов, величина которых возрастает от 0.535 (Al^{3+}) до 1.12 Å (Ca^{2+}), образуя монотонный увеличивающийся ряд

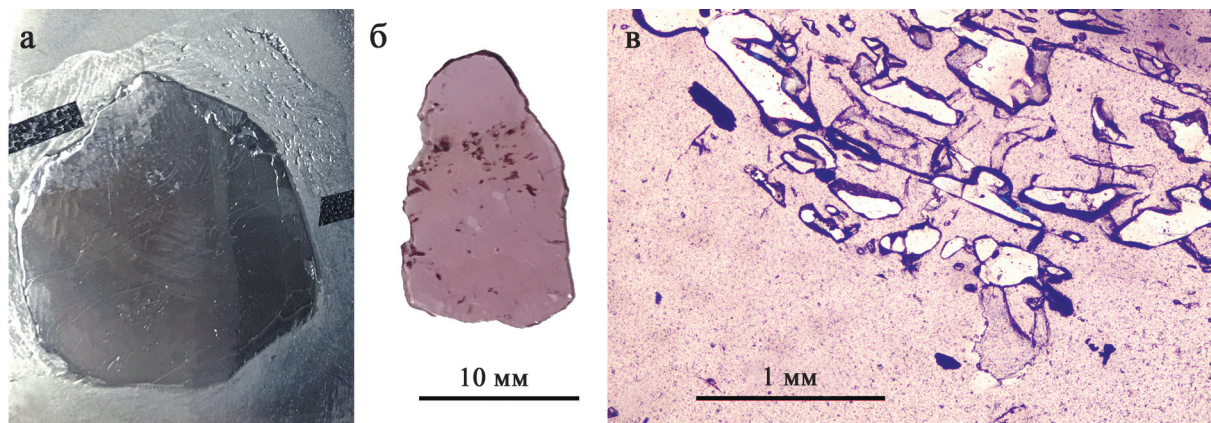


Рис. 3. Изображения препаратов граната.

а – напыленный углеродом шлиф ТК-56; б – двусторонне полированная пластина обр. Gr-K; в – фрагмент шлифа ТК-56; оптический микроскоп ПОЛАМ-215, николи II, светлое – слюда.

Fig. 3. Images of garnet preparations.

а – carbon-sprayed plate TK-56; б – bilaterally polished plate mod. Gr-K; в – fragment of the plate TK-56; optical microscope POLAM-215, nicoli II, light – mica.

радиусов $Al^{3+} < Cr^{3+} < Fe^{3+} < Mg^{2+} < Fe^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+}$ (Novak, Gibbs, 1971; Ottonello et al., 1996). Соответственно, постоянная решетка у конечных членов рядов силикатных гранатов увеличивается в следующем порядке: 11.459 (пироп – *Pir*, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$), 11.53 (альмандин – *Alm*, $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$), 11.612 (спескартин – *Sps*, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$), 11.845 (гроссуляр – *Grs*, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), 12.058 Å (андрадит – *Adr*, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$) (Novak, Gibbs, 1971; Ottonello et al., 1996).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Дифрактограммы получены на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с $CuK\alpha$ -излучением и Ni-фильтром при напряжении на рентгеновской трубке 30 кВ и токе 30 мА. Область сканирования составляла 2–65 2θ , шаг сканирования – 0.05° 2θ . При расчете параметров элементарной ячейки использовались дифрактограммы препарата в смеси с эталоном – кристаллическим кремнием. Для получения дифрактограммы разориентированного препарата частичек слюды применялся вазелин. 2. Инфракрасные спектры получены на фурье-спектрометре Люмекс ФТ-02 в диапазоне 400–4000 cm^{-1} с инструментальным разрешением 2 cm^{-1} по 256 сканам. Препараты готовились в виде прессованных таблеток 0.8 г KBr с 1.7 мг растертого образца Gr-K. Для определения положения пиков использовались сам спектр поглощения и его производные первого и второго порядка. 3. Исследование химического и минерального состава обр. ТК-56 (см. рис. 3а) выполнено на СЭМ Tescan Vega 3 LMN с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments (оператор А.С. Шуй-

ский). Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 15 нА, диаметре пучка до 1 мкм. 4. Определение REE осуществлялось в ГИН РАН методом LA-ICP-MS (Thermo Fisher Scientific of GmbH) с использованием масс-спектрометра “Элемент 2”. 5. Для уточнения структурного состояния ионов железа в решетке граната применялись данные мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe . Мёссбауэровский спектр получен в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на спектрометре MS1104ЕМ (разработка НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону), работающем в режиме геометрии поглощения с постоянным ускорением и треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Калибровка мёссбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре (22°C) с помощью стандартного поглотителя α -Fe. Расчет и интерпретация спектра проведены в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с помощью стандартного программного пакета Univem MS. Навеска растертого граната Gr-K составила около 100 мг, плоский поглотитель имел диаметр 18 мм, толщина слоя образца составляла около 0.1 мм, концентрация железа – около 10 мг/ cm^2 . 6. Спектры оптического поглощения получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2600i с помощью интегрирующей сферы ISR-2600Plus в ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (оператор канд. хим. наук А.Г. Краснов). Обзорный спектр получен в спектральном диапазоне 190–1400 нм (52630–7140 cm^{-1}) с шагом 0.5 нм, детальный спектр с шагом 0.1 нм записан в области 300–900 нм (33333–11111 cm^{-1}). Для анализа спектров поглощения использовалась программа PeakFit v.4.12.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновская дифракция

Дифрактограмма обр. Gr-K (рис. 4) представлена серией характерных рефлексов граната, отвечающих параметру кубической элементарной ячейки $a_0 = 11.522 \pm 0.003 \text{ \AA}$ (табл. 2). Это значение очень близко параметру a_0 решетки чистого альмандина, а его некоторое занижение, вероятно, связано с присутствием в составе граната пиропового компонента. Практически идентичные полученному значения постоянной решетки приводятся в литературе для природных и синтетических гранатов с 70–80% мольного содержания альмандина (Moore et al., 1971; Novak, Gibbs, 1971; Geiger et al., 1987; Ottonello et al., 1996; Geiger, Feenstra, 1997).

На дифрактограмме выделенных из кристалла граната частичек слюды доминируют нечетные базальные рефлексы [001], [003], рефлекс [002] имеет интенсивность на уровне шумов, рефлекс [004] имеет меньшую интенсивность, чем [005]. Дифрактограмма соответствует триоктаэдрической слюде ФАСИ – флогопит-аннит-сидерофиллит-истонит

(отвечает дискредитированному ММА биотиту) с высоким содержанием железа (отсутствие рефлекса [002]), т. е. ФАСИ-1М $K\{Fe^{2+}Mg\}[Si_3AlO_{10}](OH)_2$. Определенные параметры элементарной ячейки (табл. 3) согласуются с литературными данными для ФАСИ-биотита аналогичного состава (Brigatti et al., 1991). На дифрактограмме слюды присутствует слабый рефлекс [001] с межплоскостным расстоянием $\approx 7 \text{ \AA}$, указывающий на присутствие в гранате включений или примазок хлорита. Дифрактограмма граната содержит следы нечетных базальных рефлексов ([001], [003]) слюды ФАСИ с межплоскостным расстоянием $\approx 10 \text{ \AA}$.

ИК-спектроскопия

ИК-спектр граната представлен на рис. 5, обозначение пиков выполнено по (Moore et al., 1971). Позиции выделенных полос ИК-поглощения и их интерпретация на основе результатов работ (Moore et al., 1971; Hofmeister, Chopelas, 1991; Hofmeister et al., 1996; Geiger, 1998) приведены в табл. 4. Спектр содержит интенсивную расщепленную полосу ν_3 асимметричных валентных колебаний Si–O-связей в области $850\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ (B, C, D), расщепленную

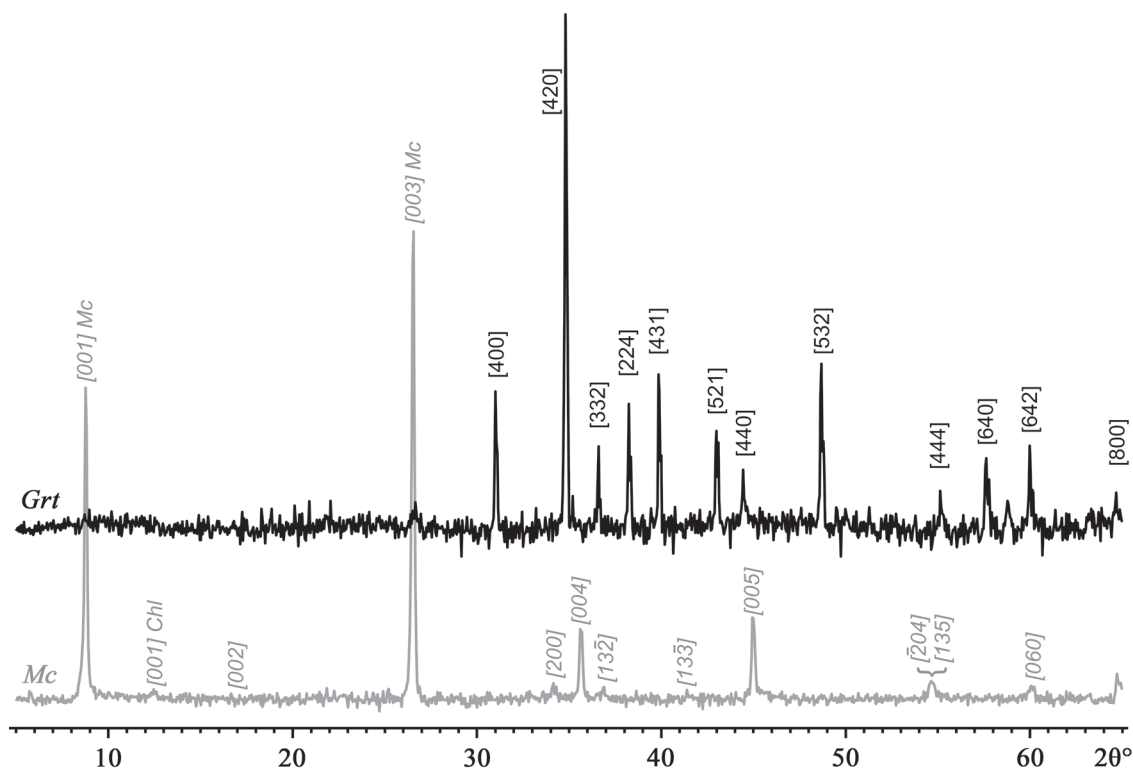


Рис. 4. Рентгенограммы обр. Gr-K граната (Grt) и выделенной из него слюды (Mc, ФАСИ).

Chl – базальный рефлекс хлорита.

Fig. 4. X-ray of GrK garnet (Grt) and mica extracted from it (Mc, FASI).

Chl is the basal reflex of chlorite.

Таблица 2. Измеренные и нормированные результаты порошковой рентгеновской дифракции граната Gr-K

Table 2. Measured and fitted results of powder x-ray diffraction of the garnet Gr-K

№ п.п.	2θ°		d, Å		hkl
	Измеренный	Нормированный	Измеренный	Нормированный	
1	30.952	—	2.887	—	400
2	34.797	34.792	2.576	2.576	420
3	38.217	38.236	2.353	2.352	224
4	39.873	39.862	2.259	2.260	431
5	42.951	42.959	2.104	2.104	521
6	48.678	48.675	1.869	1.869	532
7	55.222	55.184	1.662	1.663	444
8	57.635	57.643	1.598	1.598	640
9	60.024	60.038	1.540	1.540	642
10	64.601	—	1.442	—	800

Примечание. $a_o = 11.522 \pm 0.003 \text{ Å}$ ($\alpha = 0.05$).

Note. $a_o = 11.522 \pm 0.003 \text{ Å}$ ($\alpha = 0.05$).

Таблица 3. Измеренные и нормированные результаты порошковой рентгеновской дифракции слюды в гранате Gr-K

Table 3. Measured and fitted results of powder x-ray diffraction of the mica Gr-K

№ п.п.	2θ°		d, Å		hkl
	Измеренный	Нормированный	Измеренный	Нормированный	
1	26.383	26.379	3.375	3.376	022
2	30.602	30.597	2.919	2.919	11-3
3	34.325	34.327	2.610	2.610	200
4	36.867	36.823	2.436	2.439	13-2
5	41.411	41.488	2.179	2.175	13-3
6	60.131	60.166	1.538	1.537	060

Примечание. $a = 5.32 \pm 0.03$, $b = 9.22 \pm 0.06$, $c = 10.11 \pm 0.09 \text{ Å}$, $\beta = 101.3^\circ \pm 0.9^\circ$, ($\alpha = 0.05$).

Note. $a = 5.32 \pm 0.03$, $b = 9.22 \pm 0.06$, $c = 10.11 \pm 0.09 \text{ Å}$, $\beta = 101.3^\circ \pm 0.9^\circ$, ($\alpha = 0.05$).

полосу ν_4 асимметричных деформационных колебаний O–Si–O в области 500–700 см^{-1} , полосу ν_2 симметричных деформационных колебаний O–Si–O с максимумом 455 см^{-1} (I) и полосу H трансляционных колебаний октаэдрического трехвалентного катиона. Расщепление полос ν_3 и ν_4 на три пика (B, C, D) и (E, F, G) соответственно связано с отклонением симметрии группировки $[\text{SiO}_4]$ от симметрии идеального тетраэдра (Moore et al., 1971). Плечо A полосы ν_3 , возможно, связано с распределением катионного окружения тетраэдра.

Форма спектра (рис. 5) и положение максимумов полос поглощения (см. табл. 4) характерны для пироп-альмандиновой разновидности граната (Moore et al., 1971; Hofmeister et al., 1996). Волновые числа полос A–G отрицательно коррелируют с параметром ячейки граната, который, в свою очередь, пропорционален радиусу катионов X^{2+} и Y^{3+} (Moore et al., 1971). Поскольку радиусы ионов железа существенно больше таковых магния, увеличение содержания магния приводит к возрастанию волнового числа максимумов полос A–G. Соответственно, повышенные значения волновых чисел

данных полос у исследуемого граната в сравнении с чистым альмандином (Alm_{100}) указывают на существенный вклад в состав граната пиропового компонента (см. табл. 4). Волновые числа полос A–G исследуемого граната близки к таковым у гранатов Alm_{76} – Alm_{77} (Moore et al., 1971).

Разность волновых чисел полос D и C, SGS в обозначениях (Moore et al., 1971), является мерой величины тетраэдрических искажений SiO_4 . Величина SGS составляет 30 см^{-1} для пироба, 23 – для альмандина, 24 – для спессартина и 18 см^{-1} дляgrossуляра (Geiger, 1998), что согласуется с выводом (Novak, Gibbs, 1971; Ottonello et al., 1996) об уменьшении степени искажения SiO_4 -тетраэдров граната с увеличением радиуса X^{2+} -катиона. Степень взаимодействия между изолированными SiO_4 -группами (FGS), увеличивающаяся с уменьшением расстояния между ними, может быть определена как разность между волновым числом полосы B и среднего волнового числа полос C и D ($\text{FGS} = B - [C + D]/2$) (Moore et al., 1971). У пироба $\text{FGS} = 84 \text{ см}^{-1}$, у альмандина – 75, у спессартина – 73 и у grossуляра – 60 см^{-1} (Geiger, 1998). Измерен-

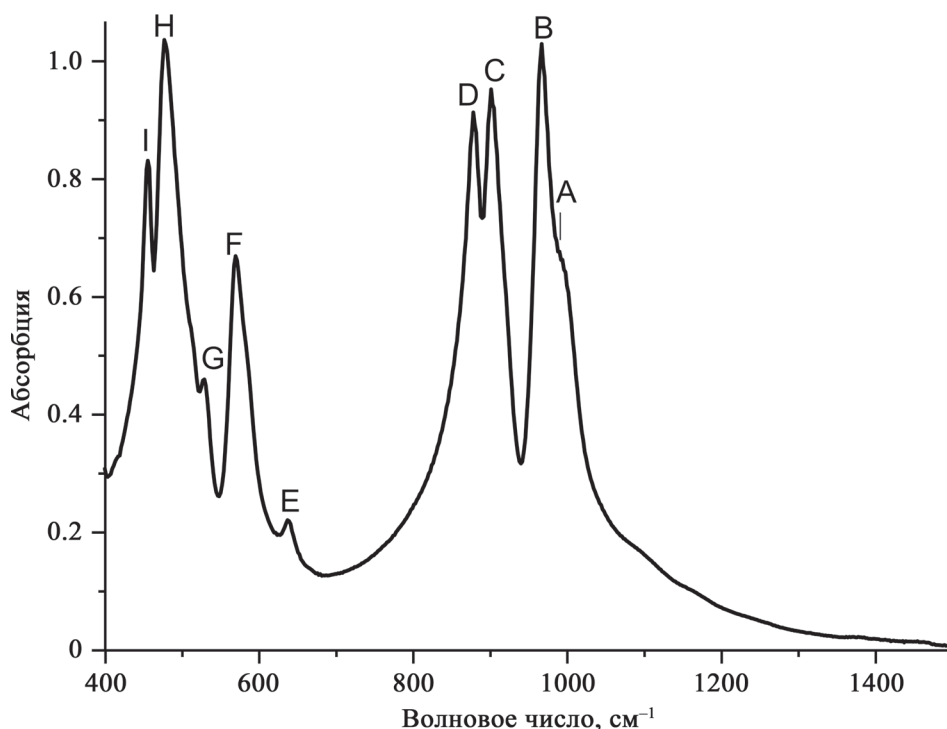


Рис. 5. ИК-спектр граната альмандина Gr-K.

Обозначения полос по (Moore et al., 1971).

Fig. 5. IR spectrum of garnet almandine Gr-K.

Lane designations according to (Moore et al., 1971).

Таблица 4. Частота колебаний граната Gr-K

Table 4. Vibrational frequencies of the garnet Gr-K

ИК-связь	Полоса	Проба ТК-56	<i>Alm</i> ₇₇ <i>Pir</i> ₁₈ <i>Grs</i> ₅	<i>Alm</i> ₇₆ <i>Pir</i> ₈ <i>Sps</i> ₄ <i>Grs</i> ₁₂	<i>Alm</i> ₁₀₀
			(Moore et al., 1971)		(Hofmeister et al., 1996)
A	ν_3, ν_{as} Si–O	995	991	990	–
B	ν_3, ν_{as} Si–O	966	960	962	955.7
C	ν_3, ν_{as} Si–O	901	897	897	893.5
D	ν_3, ν_{as} Si–O	878	870	873	867.5
E	ν_4, δ_{as} Si–O	638	635	636	633.9
F	ν_4, δ_{as} Si–O	568	571	571	561.5
G	ν_4, δ_{as} Si–O	528	526	528	525.0
H	T, Me ³⁺ –O	476	469	476	463.4
I	ν_2, δ_s Si–O	455	448	452	441.2
SGS		23	27	24	26
FGS		76.5	76.5	77.0	75.2

ные значения SGS и FGS у граната Gr-K соответствуют его преимущественно альмандиновому составу.

Электронная микроскопия и микронзондовые анализы

Обзорное СЭМ-изображение шлифа ТК-56 с вынесенными на него точками анализов показано

на рис. 6. В точках G-1–G-5 осуществлены точечные замеры составов граната, в секторе А произведен усредненный анализ по площади. Сектор А выбран из соображений фазовой чистоты граната, в нем не наблюдалось каких-либо посторонних включений. Выбор усредненного анализа по площади в виде 90-градусного сектора, секториальная форма учитывают возможную вариацию состава в периферийной, средней и центральной зонах крис-

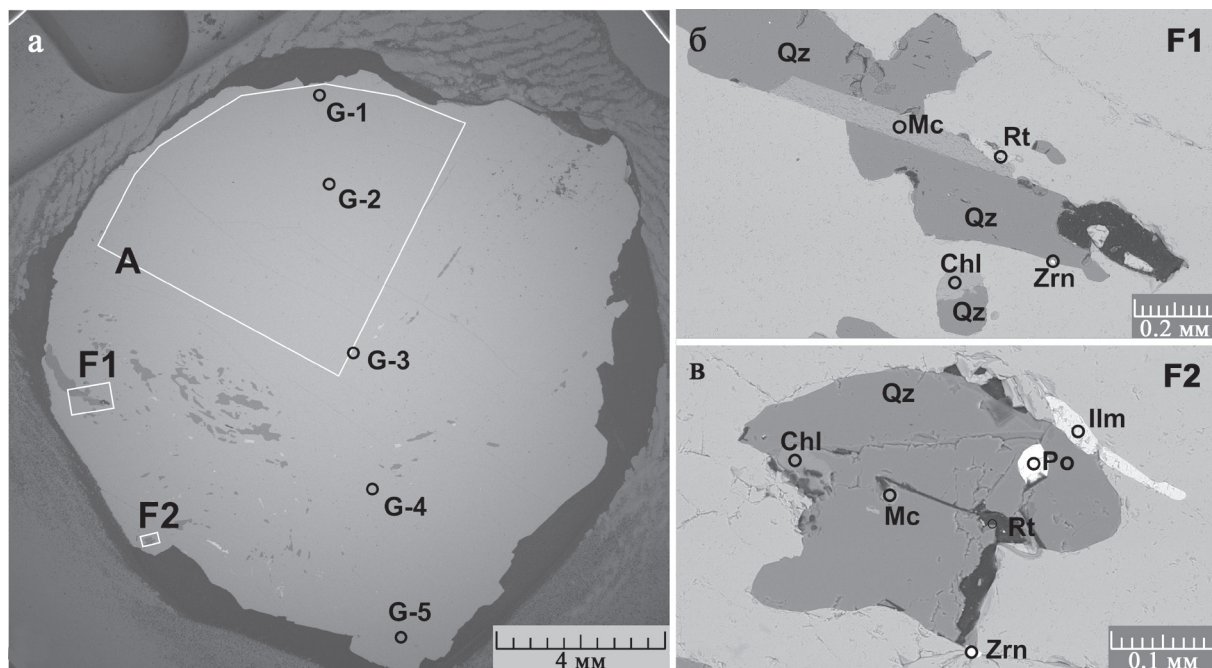


Рис. 6. СЭМ-изображение шлифа ТК-56 (а) в режиме обратноотраженных электронов (BSE) и увеличенные изображения участков F1 (б) и F2 (в).

Qz – кварц, Mc – слюда, Chl – хлорит, Zrn – циркон, Rt – оксид титана, Ilm – ильменит, Po – пирротин.

Fig. 6. SEM image of the TK-56 (a) slot in the mode of back-reflected electrons (BSE) and enlarged images of sections F1 (б) and F2 (в).

Qz – quartz, Mc – mica, Chl – chlorite, Zrn – zircon, Rt – titanium oxide, Ilm – ilmenite, Po – pyrrhotite.

Таблица 5. Нормированный химический состав образца граната ТК-56 по данным электронного микроанализа, мас. %

Table 5. Chemical compositions garnet sample TK-56 according to electron microprobe, wt %

Проба	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма				
G-1	36.69	21.35	0.00	35.17	1.49	4.26	0.80	99.76				
G-2	37.32	22.10	0.00	34.71	1.88	4.35	0.77	101.13				
G-3	37.29	21.67	0.00	33.49	3.73	3.76	0.96	100.90				
G-4	37.39	21.45	0.00	33.28	3.80	3.68	0.94	100.54				
G-5	37.56	21.92	0.00	35.29	1.69	3.82	0.85	101.14				
A	37.19	21.44	0.27	34.67	3.04	3.84	0.86	101.31				
Std.	0.21	0.15	–	0.22	0.08	0.09	0.04	–				
Формульные коэффициенты (Si + X + Y = 8 f.k.) и соотношение миналов												
Formula coefficients (Si + X + Y = 8 f.k.) and the ratio of minals												
Проба	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	<i>Alm</i>	<i>Pir</i>	<i>Sps</i>	<i>Grs</i>
G-1	2.94	2.02	0.00	2.26	0.10	0.10	0.51	0.07	77.6	16.8	3.3	2.3
G-2	2.94	2.06	0.00	2.24	0.05	0.13	0.51	0.07	75.3	16.8	4.3	2.3
G-3	2.97	2.03	0.00	2.19	0.04	0.25	0.44	0.08	73.4	14.5	8.2	2.6
G-4	2.98	2.02	0.00	2.21	0.01	0.26	0.44	0.08	73.0	14.5	8.6	2.6
G-5	2.98	2.05	0.00	2.34	0.00	0.11	0.45	0.07	77.0	14.8	3.6	2.3
A	2.95	2.00	0.02	2.22	0.08	0.21	0.45	0.07	75.7	14.8	6.9	2.3

Примечание. Std. – усредненное стандартное отклонение. Положение точек анализов – см. рис. 6 и 7.

Note. Std. – average standard deviation. The position of the analysis points – see Fig. 6 and 7.

талла. В участках F1 и F2 сконцентрирован весь набор примесных фаз кристалла, на врезках F1 и F2 показаны точки анализов.

Результаты химических микрозондовых анализов граната приведены в табл. 5. Расчет формульных единиц выполнен на основе стехиометриче-

ской суммы катионов и кремния: $Si + X + Y = 8$ формульных коэффициентов (f.k.) по методу (Locock, 2008), используемому для кристаллохимических расчетов ювелирных гранатов (Yang, Guo, 2022). Из соображений зарядовой нейтральности небольшая часть железа отнесена к трехвалентному состоянию. Гранат характеризуется в основном альмандиновым составом (в среднем $Alm = 76\%$) с высоким пироповым ($Pir = 15\%$), небольшим спессартиновым ($Sps = 7\%$) и малымgrossуляровым ($Grs = 2\%$) компонентами. По профилю G-1–G-5 наблюдаются относительно невысокие вариации альмандинового (73–78%) и спессартинового (3–9%) миналов, а также приблизительно постоянные значения пироповой (15–17%) и grossуляровой (2–3%) компонент. Полученный с помощью микрозонда состав согласуется с данными рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

В кристалле граната проявлена типичная химическая зональность в распределении атомов Ca, Mg, Fe и Mn, заключающаяся в уменьшении содержания Ca и Mn от центральных частей кристалла к его периферии (рис. 7). Такая зональность распределения катионов свидетельствует о формировании кристаллов граната на прогрессивной стадии метаморфизма вмещающих пород (Перчук, Кротов, 1998; Азимова, Ризванова, 2021).

В кристалле присутствуют многочисленные крупные включения SiO_2 (вероятно, кварца) в сравнении со слоистыми силикатами (см. рис. 6). Выделяются два типа слоистых силикатов: с высоким

содержанием ионов K и не содержащие щелочного компонента, отнесенные соответственно к слюде – *Mc* – и хлориту – *Chl* (табл. 6). Кристаллохимические формулы для слюды рассчитывались на ^{12}O , хлорита – на ^{18}O . Однако расчеты дают избыточное содержание катиона Al. Возможно, это связано с немоминеральным составом области анализа. Вариант кристаллохимических формул в предположении связывании Al в дополнительной фазе силлиманита приведен в табл. 6. Формулы слюды имеют небольшой избыточный заряд (+0.2), возможно объяснимый включением в состав слюды ионов Ti^{4+} . Состав слюды соответствует ФАСИ. Для уточнения сведений о составах слоистых силикатов в гранате необходимы более детальные микрозондовые исследования.

В качестве захваченных “аксессуаров” растущим кристаллом граната установлены цирконы с составами $(Zr_{0.982}Hf_{0.018})SiO_4$ и $(Zr_{0.986}Hf_{0.014})SiO_4$ на участках F1 и F2 соответственно (см. рис. 6); минералы титана – TiO_2 (предположительно, рутил), ильменит – $(Fe_{0.956}Mn_{0.012}Ti_{0.016})TiO_3$, пирротин $Fe_{9.7}S_{10.7} \approx Fe_{10}S_{11}$.

После получения спектров оптического поглощения с пластинки Gr-K на нее был напылен углерод и выполнены микрозондовые определения химического состава на сканирующем электронном микроскопе (рис. 8). Центральная часть (F) пластинки насыщена минеральными включениями. Здесь идентифицированы кварц; циркон $Zr_{0.985}Hf_{0.015}SiO_4$; ильменит с повышенным содер-

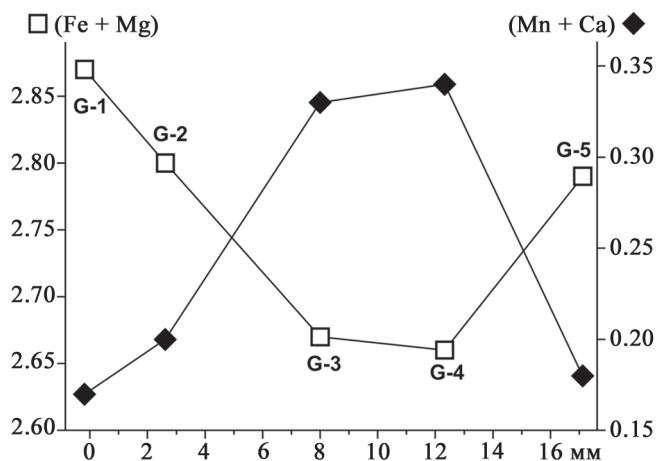


Рис. 7. Зональность кристалла ТК-56 по профилю G-1–G-5 (см. рис. 6).

(Fe + Mg) и (Mn + Ca) – суммы формульных коэффициентов катионов.

Fig. 7. Zoning of the TK-56 crystal according to the G-1–G-5 profile (see Fig. 6).

(Fe + Mg) and (Mn + Ca) are the sums of the formula coefficients of cations.

Таблица 6. Нормированный химический состав силикатов в образце граната ТК-56 по данным электронного микрозонда, мас. %

Table 6. Normalized chemical compositions silicates in the garnet sample TK-56 according to electron microprobe, wt %

Компонент	Mc-F1	Mc-F2	Chl-F1	Chl-F2
SiO ₂	37.33	37.76	30.00	30.21
TiO ₂	1.48	1.42	0	0
Al ₂ O ₃	14.72	13.43	16.54	15.54
Cr ₂ O ₃	0	0.35	0	0
FeO	15.69	16.27	26.92	20.45
MgO	19.38	19.27	13.84	21.10
Na ₂ O	0.55	0	0	0
K ₂ O	8.70	8.89	0	0
Сумма	97.84	97.39	87.30	87.30
Si ⁴⁺	3.461	3.528	3.172	3.100
Ti ⁴⁺	0.103	0.100	0.000	0.000
Al ³⁺	1.608	1.479	2.061	1.879
Cr ³⁺	0.000	0.026	0.000	0.000
Fe ²⁺	1.216	1.271	2.381	1.755
Mg ²⁺	2.679	2.685	2.182	3.228
Na ⁺	0.099	0.000	0.000	0.000
K ⁺	1.029	1.060	0.000	0.000
Fe/Fe + Mg	0.31	0.32	0.52	0.35

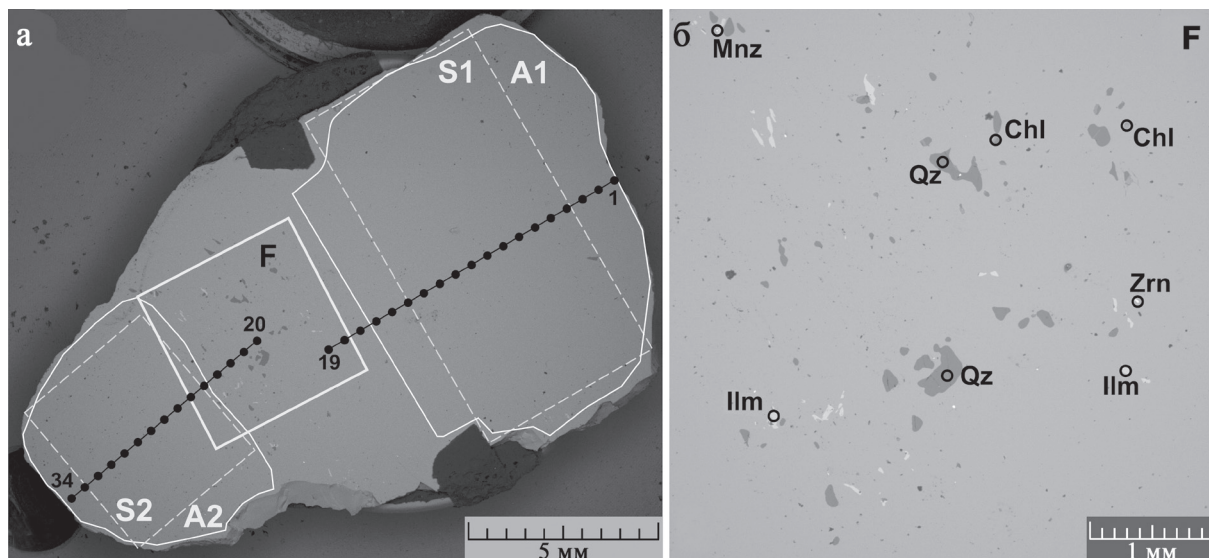


Рис. 8. СЭМ-изображение двусторонне полированной пластинки из кристалла Gr-K в режиме BSE (а) и увеличенное изображение участка F (б).

Обозначения минералов – см. рис. 6. *Mnz* – монацит.

Fig. 8. SEM image of a double-sided polished Gr-K crystal plate in BSE (a) mode and enlarged image of the F (b) section.

The mineral designations – see Fig. 6. *Mnz* – monazite.

жанием TiO_2 , возможно, в форме минералов оксида титана $[\text{Fe}^{2+}_{0.957}\text{Mn}_{0.012}\text{Mg}_{0.032}]\text{TiO}_3 + 0.019 \times \text{TiO}_2$ и $[\text{Fe}^{2+}_{0.963}\text{Mn}_{0.012}\text{Mg}_{0.025}]\text{TiO}_3 + 0.025 \times \text{TiO}_2$; монацит $[\text{La}_{0.22}\text{Ce}_{0.42}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.17}\text{Sm}_{0.03}\text{Gd}_{0.01}\text{Th}_{0.03}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}^{3+}_{0.04}]\text{PO}_4$; хлорит, как и в кристалле ТК-5б, характеризуется повышенным содержанием Al_2O_3 , возможно, вследствие наличия фазы силлиманита – $\{\text{Mg}_{2.24}(\text{Fe}^{2+}_{2.53}\text{Fe}^{3+}_{0.66})_{3.19}\text{Al}_{0.57}\}[\text{Si}_{2.57}\text{Al}_{1.43}\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + 0.67 \times \text{Al}_2\text{SiO}_5$ и $\{\text{Mg}_{3.10}(\text{Fe}^{2+}_{1.40}\text{Fe}^{3+}_{0.87})_{2.27}\text{Al}_{0.63}\}[\text{Si}_{2.50}\text{Al}_{1.50}\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + 0.67 \times \text{Al}_2\text{SiO}_5$. Минеральные примеси в кристалле Gr-K по составу аналогичны найденным в кристалле ТК-5б.

Для установления состава граната на пластинке проведены микрозондовые определения по профилям 1–19 и 20–34, секущим кристалл по большей оси (см. рис. 8). Шаг между точками зондирования составил около 0.5 мм. В табл. 7 приведены полученные составы, а в табл. 8 – атомные пропорции образца Gr-K, рассчитанные в соответствии с кристаллохимической формулой граната. Кристалл Gr-K относится к пироп-альмандину со средним составом $\text{Alm}_{76}\text{Pir}_{16}\text{Sps}_5\text{Grs}_3$ (Fe – 2.27; Mg – 0.48; Mn – 0.17; Ca – 0.08 f.k.). Аналогичный средний состав $\text{Alm}_{76}\text{Pir}_{15}\text{Sps}_7\text{Grs}_2$ определен у кристалла граната ТК-5б. При этом кристалл Gr-K отличается несколько меньшими вариациями содержания оксидов кремния, алюминия и марганца.

Состав Gr-K варьируется от $\text{Alm}_{75}\text{Pir}_{15}\text{Sps}_7\text{Grs}_3$ в центре до $\text{Alm}_{80}\text{Pir}_{14}\text{Sps}_4\text{Grs}_2$ на краях. Как и в случае кристалла ТК-5б, в нем выявляется зональ-

ность распределения катионов, отвечающая росту кристалла на прогрессивной стадии метаморфизма. По профилю 1–34 (см. рис. 8) наблюдаются небольшие, но четко проявленные от центра к краям повышения в составе катионов Fe и Mg с синхронным спадом содержаний катионов Mn и Ca (рис. 9). При этом в основном эти изменения связаны с содержаниями ионов Fe^{2+} (2.23–2.43 f.k.) и Mn^{2+} (0.09–0.21 f.k.) при относительно постоянных содержаниях катионов Mg^{2+} (0.38–0.51 f.k.) и Ca^{2+} (0.07–0.09 f.k.).

Пересчет химического (микрозондового) состава кристаллов граната на состав катионов кристаллов показал следовые количества железа в трехвалентном состоянии, формально обеспечивающие электронейтральность структуры пироп-альмандина (см. табл. 5 и 7). Вероятно, в кристаллах граната небольшая часть железа находится в октаэдрических позициях Y структуры по схеме замещения $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, что требует дополнительного обоснования.

Мёссбауэровская спектроскопия ^{57}Fe

Для уточнения структурного состояния ионов железа в решетке граната проведено дополнительное исследование образцов с использованием метода мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe . Полученный мёссбауэровский спектр ^{57}Fe показан на рис. 10, в табл. 8 приведены параметры его компо-

Таблица 7. Химический состав образца граната Gr-K по данным электронного микроанализа, мас. %

Table 7. Chemical compositions garnet sample Gr-K according to electron microprobe, wt %

Проба	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма				
1	37.00	21.56	36.34	1.96	3.19	0.87	100.93				
2	37.08	21.57	33.80	1.90	4.01	0.93	99.28				
3	37.40	21.39	34.02	2.03	4.14	0.82	99.80				
4	37.56	21.50	33.89	2.51	4.06	0.83	100.34				
5	37.22	21.21	33.79	2.46	3.98	0.90	99.56				
6	37.36	21.48	34.09	2.63	3.87	0.96	100.40				
7	37.49	21.59	33.83	2.71	3.91	0.87	100.41				
8	37.28	21.47	33.63	2.81	3.84	0.89	99.92				
9	37.36	21.71	33.66	2.78	3.81	0.95	100.27				
10	37.74	21.51	33.72	2.86	3.94	0.86	100.63				
11	37.32	21.59	33.65	2.97	3.95	0.93	100.40				
12	36.99	21.42	33.48	2.89	3.96	0.87	99.60				
13	37.12	21.43	33.64	2.80	3.91	0.88	99.78				
14	37.13	21.38	33.16	3.01	3.87	0.95	99.50				
15	37.74	21.54	33.59	2.76	3.73	0.84	100.19				
16	37.55	21.74	33.65	2.85	3.89	0.90	100.57				
17	37.17	21.54	33.63	3.02	3.95	1.00	100.31				
18	37.40	21.24	33.57	2.70	4.02	0.87	99.79				
19	37.33	21.47	33.60	2.91	3.89	0.97	100.17				
20	37.56	21.56	33.85	2.61	3.99	0.96	100.53				
21	37.42	21.78	33.54	2.77	4.04	0.96	100.51				
22	37.69	21.56	33.96	2.62	4.10	0.86	100.80				
23	36.93	21.17	33.40	2.66	4.00	0.91	99.06				
24	37.50	21.56	33.59	2.54	4.12	0.92	100.22				
25	37.71	21.36	33.71	2.48	4.08	0.89	100.23				
26	37.76	21.60	34.25	2.41	3.98	0.85	100.87				
27	36.98	21.36	33.84	2.23	4.18	0.91	99.49				
28	37.54	21.66	34.17	2.14	4.28	0.88	100.67				
29	37.27	21.45	34.07	2.06	4.10	0.86	99.81				
30	37.14	21.25	33.99	1.88	4.18	0.80	99.24				
31	36.91	21.37	33.83	1.89	4.21	0.84	99.05				
32	37.43	21.56	34.10	1.75	4.20	0.81	99.85				
33	37.44	21.57	34.62	1.53	4.13	0.78	100.06				
34	37.14	21.44	34.54	1.33	3.85	0.86	99.16				
Std.	0.25	0.18	0.26	0.10	0.10	0.06	—				
A1	37.46	21.67	34.06	2.64	3.99	0.93	100.75				
S1	37.09	21.23	33.69	2.66	3.89	0.86	99.42				
A2	37.37	21.46	34.00	1.93	4.13	0.88	99.78				
S2	37.79	21.65	34.42	1.99	4.19	0.82	100.87				
Std.	0.17	0.13	0.18	0.07	0.07	0.04	—				
Формульные коэффициенты (Si + X + Y = 8 f.k.) и соотношение миналов, %											
Formula coefficients (Si + X + Y = 8 f.k.) and the ratio of minals, %											
Проба	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	<i>Alm</i>	<i>Pir</i>	<i>Sps</i>	<i>Grs</i>
1	2.96	2.03	2.43	0.00	0.13	0.38	0.07	80.5	12.6	4.4	2.5
2	2.98	2.05	2.28	0.00	0.13	0.48	0.08	76.7	16.2	4.4	2.7
3	3.00	2.02	2.28	0.00	0.14	0.49	0.07	76.4	16.6	4.6	2.3
4	3.00	2.02	2.26	0.00	0.17	0.48	0.07	75.8	16.2	5.7	2.3
5	2.99	2.01	2.28	0.00	0.17	0.48	0.08	75.9	15.9	5.6	2.6
6	2.98	2.02	2.27	0.00	0.18	0.46	0.08	76.0	15.4	5.9	2.7
7	2.99	2.03	2.26	0.00	0.18	0.46	0.07	75.8	15.6	6.2	2.5
8	2.99	2.03	2.24	0.01	0.19	0.46	0.08	75.7	15.4	6.4	2.6
9	2.98	2.04	2.25	0.00	0.19	0.45	0.08	75.6	15.3	6.3	2.8
10	3.00	2.02	2.24	0.00	0.19	0.47	0.07	75.3	15.7	6.5	2.5
11	2.98	2.03	2.25	0.00	0.20	0.47	0.08	75.0	15.7	6.7	2.7
12	2.98	2.03	2.25	0.01	0.20	0.47	0.07	75.2	15.8	6.5	2.5
13	2.98	2.03	2.26	0.00	0.19	0.47	0.08	75.5	15.6	6.3	2.5
14	2.99	2.03	2.23	0.00	0.21	0.46	0.08	74.8	15.5	6.9	2.7

Таблица 7. Окончание

Table 7. Ending

Формульные коэффициенты (Si + X + Y = 8 f.k.) и соотношение миналов, % Formula coefficients (Si + X + Y = 8 f.k.) and the ratio of minals, %											
Проба	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Alm	Pir	Sps	Grs
15	3.02	2.03	2.25	0.00	0.19	0.44	0.07	76.2	15.1	6.3	2.4
16	2.99	2.04	2.24	0.00	0.19	0.46	0.08	75.4	15.6	6.5	2.6
17	2.97	2.03	2.25	0.00	0.20	0.47	0.09	74.7	15.6	6.8	2.9
18	3.00	2.01	2.25	0.00	0.18	0.48	0.07	75.3	16.1	6.2	2.5
19	2.99	2.02	2.25	0.00	0.20	0.46	0.08	75.1	15.5	6.6	2.7
20	2.99	2.02	2.25	0.01	0.18	0.47	0.08	75.5	15.9	5.9	2.7
21	2.98	2.04	2.23	0.00	0.19	0.48	0.08	74.9	16.1	6.2	2.8
22	2.99	2.02	2.26	0.00	0.18	0.49	0.07	75.4	16.3	5.9	2.5
23	2.99	2.02	2.26	0.00	0.18	0.48	0.08	75.3	16.1	6.1	2.6
24	2.99	2.03	2.24	0.01	0.17	0.49	0.08	75.2	16.4	5.8	2.6
25	3.01	2.01	2.25	0.00	0.17	0.48	0.08	75.6	16.3	5.6	2.6
26	3.00	2.02	2.27	0.01	0.16	0.47	0.07	76.3	15.8	5.4	2.4
27	2.97	2.02	2.27	0.00	0.15	0.50	0.08	75.7	16.6	5.1	2.6
28	2.98	2.03	2.27	0.00	0.14	0.51	0.07	75.8	16.9	4.8	2.5
29	2.99	2.03	2.28	0.00	0.14	0.49	0.07	76.4	16.4	4.7	2.5
30	2.99	2.02	2.29	0.00	0.13	0.50	0.07	76.6	16.8	4.3	2.3
31	2.98	2.03	2.27	0.01	0.13	0.51	0.07	76.3	16.9	4.3	2.4
32	3.00	2.03	2.29	0.00	0.12	0.50	0.07	76.8	16.9	4.0	2.4
33	2.99	2.03	2.32	0.00	0.10	0.49	0.07	77.8	16.5	3.5	2.2
34	3.00	2.04	2.33	0.00	0.09	0.46	0.07	78.8	15.6	3.1	2.5
<1–34>	2.99	2.03	2.27	0.00	0.17	0.48	0.08	76.0	16.0	5.5	2.5
A1	2.98	2.03	2.27	0.00	0.18	0.47	0.08	76.5	15.8	5.9	2.7
S1	2.99	2.02	2.27	0.00	0.18	0.47	0.07	75.8	15.6	6.1	2.5
A2	2.99	2.03	2.27	0.01	0.13	0.49	0.08	76.5	16.5	4.4	2.6
S2	3.00	2.02	2.28	0.00	0.13	0.49	0.07	76.6	16.6	4.5	2.2

Примечание. Положение точек анализов – см. рис. 8, 9. Std. – усредненное стандартное отклонение, <1–34> – среднее значение по полному профилю.

Note. The position of the analysis points – see Fig. 8, 9. Std. – average standard deviation, <1–34> – average value for the full profile.

Таблица 8. Мёссбауэровские сверхтонкие параметры граната Gr-K при комнатной температуре ($\chi^2 = 1.03$)

Table 8. Mössbauer hyperfine parameters of the garnet Gr-K at room temperature ($\chi^2 = 1.03$)

Дублет	IS, мм/с	QS, мм/с	Γ_L	Γ_H	A, %	AS
^{VIII} Fe ²⁺	1.287 ₁	3.520 ₁	0.300 ₁	0.280 ₁	99.2	1.06
^{VI} Fe ³⁺	0.29 ₅	0.40 ₇	0.40	0.40	0.80	1.00

Примечание. IS – изомерный сдвиг; QS – квадрупольное расщепление; A – относительная площадь резонансного поглощения; Γ_L , Γ_H – ширина линий низко- и высокоскоростных составляющих дублета; AS – асимметрия как отношение площадей низко- и высокоскоростных составляющих.

Note. IS – Isomer Shift; QS – Quadrupole Splitting; A – resonant absorption relative area; Γ_L , Γ_H – Linewidth of low- and high-velocity components of the doublet; AS – asymmetry as the ratio of the areas of low- and high-velocity components.

нентов. Наблюдается интенсивный дублет с высоким значением изомерного сдвига ($IS \approx 1.29$ мм/с), выдающимся высоким квадрупольным расщеплением ($QS \approx 3.52$ мм/с). Он относится к характерному мёссбауэровскому сигналу от ионов ^{VIII}Fe²⁺ в додекаэдрических позициях гранатов (Amthauer et al., 1976; Mössbauer Mineral Handbook..., 2005; Vandenberghe, Grave, 2013; и др.). По данным (Amthauer et al., 1976), сверхтонкие параметры ионов Fe²⁺

в додекаэдрических позициях почти неизменны в зависимости от катионного состава гранатов: при комнатной температуре IS варьируется от 1.24 до 1.29 мм/с, а QS – от 3.47 до 3.56 мм/с. Значения в табл. 9 соответствуют верхней границе данных величин. Малая вариация сверхтонких параметров Fe²⁺ в додекаэдрических позициях объясняется низкой вариабельностью расстояний Fe²⁺–O в гранатах различного состава (Amthauer et al., 1976).

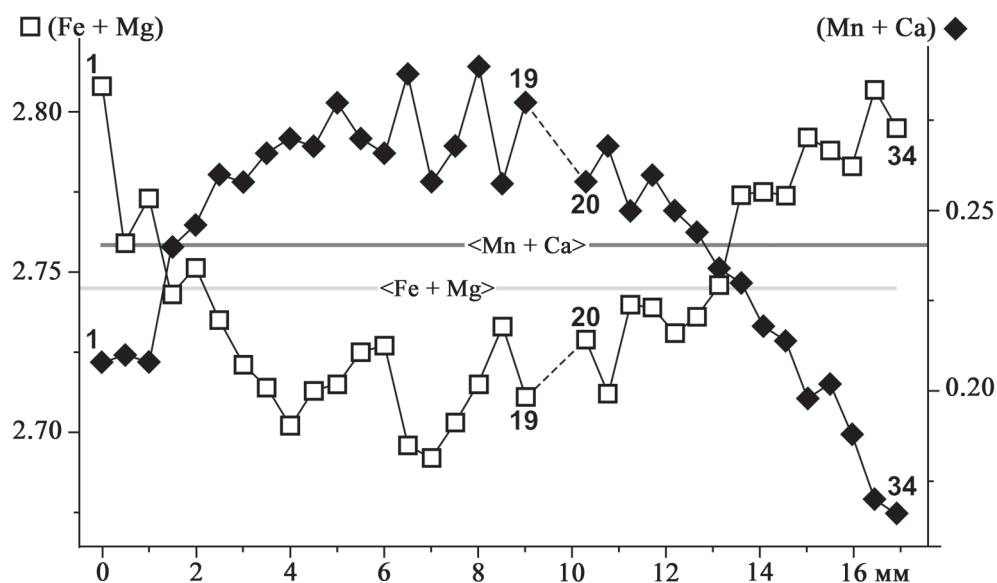


Рис. 9. Зональность пластинки Gr-K по профилю 1–30 (см. рис. 6).

Fe + Mg и Mn + Ca – суммы формульных коэффициентов катионов по профилям 1–10 и 20–34, линии <Fe + Mg> и <Mn + Ca> – средние значения по полному профилю 1–34.

Fig. 9. The zoning of the Gr-K plate in profile 1–30 (see Fig. 6).

Fe + Mg and Mn + Ca are the sums of the formula coefficients of cations in profiles 1–10 and 20–34, the lines <Fe + Mg> and <Mn + Ca> are the average values for the full profile 1–34.

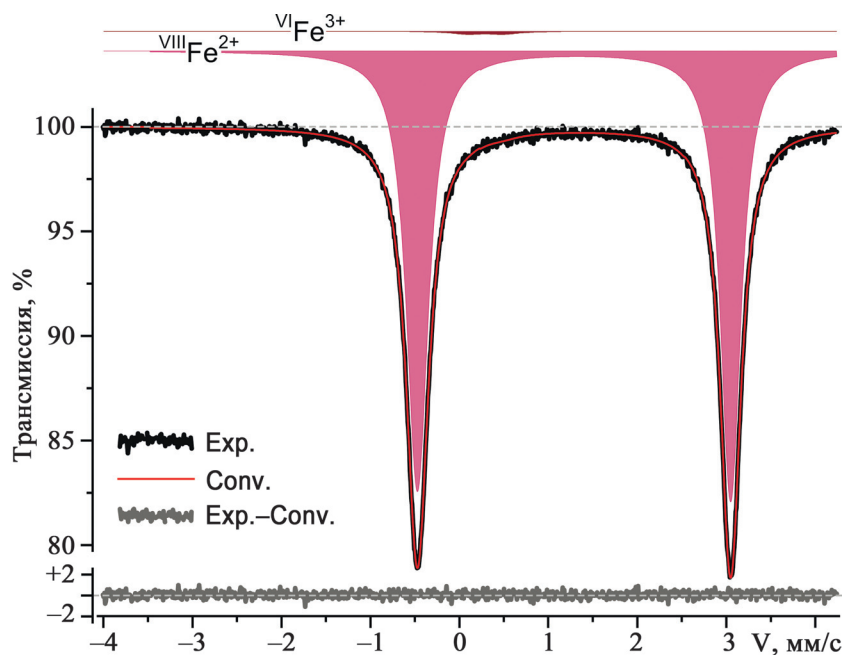


Рис. 10. Мёссбауэровский спектр ^{57}Fe граната.

$^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$ и $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ – дублеты ионов в додекаэдрической Fe^{2+} и октаэдрической Fe^{3+} кислородной координации; Exp. – экспериментальный спектр; Conv. – конволюционный спектр (сумма дублетов $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$ и $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$); Exp.-Conv. – разность экспериментального и конволюционного спектров.

Fig. 10. Mossbauer spectrum of ^{57}Fe garnet.

$^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$ and $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ – doublets of Fe^{2+} ions in dodecahedral and Fe^{3+} in octahedral oxygen coordination; Exp. – experimental spectrum; Conv. – convolution spectrum (sum of doublets $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$ and $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$); Exp.-Conv. – the difference between the experimental and convolution spectra.

Таблица 9. Параметры отдельных полос поглощения спектров поглощения Gr-K

Table 9. Parameters of individual absorption bands of the Gr-K absorption spectra

№ п.п.	Дублет	Центр, см ⁻¹ (нм)	FWHM, см ⁻¹ (нм)	L/G	Коэффициент поглощения, см ⁻¹	Площадь, 10 ² см ⁻²
1	^{VIII} Fe ²⁺	7655 (1306)	1826 (316)	0.27	21.0	464
2	^{VIII} Fe ²⁺	14328 (698)	1484 (73)	0.00	1.05	16.5
3	^{VIII} Fe ²⁺	16249 (615)	1126 (43)	0.32	1.15	15.7
4	^{VIII} Fe ²⁺	17429 (574)	1050 (35)	1.28	3.61	60.4
5	^{VIII} Fe ²⁺	18115 (552)	715 (22)	0.00	0.77	
6	^{VIII} Fe ²⁺	19033 (525)	1225 (34)	0.12	3.81	52.4
7	^{VIII} Mn ²⁺	19772 (506)	262 (7)	0.00	0.46	1.3
8	^{VIII} Fe ²⁺	19888 (503)	811 (21)	0.79	3.56	45.0
9	^{VIII} Fe ²⁺	20301 (493)	553 (13)	0.00	1.00	
10	^{VIII} Mn ²⁺	20746 (482)	865 (20)	0.00	1.09	10.0
11	^{VIII} Fe ²⁺	21618 (463)	1563 (34)	0.00	1.88	31.3
12	^{VIII} Mn ²⁺	21685 (461)	282 (6)	1.17	0.13	0.5
13	^{VI} Fe ³⁺	22754 (440)	310 (6)	0.00	0.11	0.4
14	^{VIII} Mn ²⁺	23409 (427)	487 (9)	0.36	0.09	0.5
15	^{VIII} Fe ²⁺	23427 (427)	1495 (27)	0.00	2.37	37.8
16	^{VIII} Mn ²⁺	24261 (412)	372 (6)	0.00	0.33	1.3
17	^{VIII} Mn ²⁺	24510 (408)	258 (4)	9.20	0.61	2.4
18	^{VIII} Fe ²⁺	24958 (401)	1373 (22)	0.00	1.37	20.1
19	^{VI} Fe ³⁺	24985 (400)	245 (4)	0.00	0.06	0.2
20	^{VIII} Mn ²⁺	26492 (378)	1033 (15)	0.00	0.81	8.9
21	^{VI} Fe ³⁺	27109 (369)	709 (10)	0.00	1.07	8.1
22	^{VIII} Mn ²⁺	29312 (341)	1036 (12)	0.00	0.84	9.3

Примечание. Коэффициент поглощения = поглощение/d, см; L/G – коэффициент формы линии Фойгта (L/G – гауссово, L/G → ∞ – лоренцево).

Note. Absorption coeff. = Absorbance/d, cm; L/G – Voigt lineshape factor (L/G – Gaussian, L/G → ∞ – Lorentzian).

Дублет асимметричен: высокоскоростной пик имеет несколько большую амплитуду, меньшую ширину (0.28 мм/с) и площадь по сравнению с таковыми низкоскоростного пика (0.30 мм/с). Эта асимметрия может быть связана с повышенной концентрацией железа в препарате (10 мг/см², рекомендовано 5–7 мг/см² (Dyar, 1984; Rancourt et al., 1993)) или, что более вероятно, с суперпозицией эффекта неэквивалентности второй координационной сферы докедрических позиций Fe²⁺ (в исследуемом гранате примерно четверть позиций X²⁺ заполнена ионами Mg, Mn и Ca; см. табл. 7) и эффекта Гольданского–Карягина (Oliveira, 1989; Geiger et al., 1992).

Высокоскоростное крыло низкоскоростного пика дублета ^{VIII}Fe²⁺ затянато, по-видимому, в его составе имеется низкоинтенсивный дублет Fe³⁺. Этот дублет может иметь примесную природу, так как наличие трехвалентного железа определено методом микроанализа в составе включений хлорита в обр. ТК-56 (см. табл. 6). По данным рентгеновской дифракции, включения ФАСИ и хлорита присутствуют в кристалле Gr-K (см. рис. 4). Однако в этих слоистых силикатах железо полностью двухвалентное (ФАСИ) или в сопоставимых долях представлено двух- и трехвалентными состояниями (хлорит) (см. табл. 6). Если отнести дублет Fe³⁺ к

слоистым силикатам, то он должен сопровождаться дополнительным дублетом Fe²⁺ со значениями IS ≈ 1.1, QS ≈ 2.1–2.7 мм/с (Vandenberghe, Grave, 2013; и др.), проявляющимися на низкоскоростном крыле высокоскоростного пика ^{VIII}Fe²⁺. В спектре на рис. 10 следы дублета Fe²⁺ слоистых силикатов отсутствуют, поэтому дополнительный дублет Fe³⁺ отнесен к решетке граната.

Известно, что изомерный сдвиг дублета ^{VI}Fe³⁺ в октаэдрических позициях Al-граната находится в диапазоне 0.35–0.40, а квадрупольное расщепление от 0.29 до 0.75 мм/с увеличивается при переходе от альмандина к андрадиту (гроссуляру) (Amthauer et al., 1976; Mössbauer Mineral Handbook..., 2005; Vandenberghe, Grave, 2013). В гранатах также описан дублет ^{IV}Fe³⁺ в тетраэдрических позициях Si с малым IS (0.2 мм/с) и большим QS (1.15 мм/с). Вследствие малой интенсивности дополнительного компонента в спектре на рис. 10 его деконволюция на два дублета ^{VIII}Fe²⁺ и Fe³⁺ устойчива только при фиксации ширины линии дублета Fe³⁺. Измеренная ширина пиков дублетов октаэдрических и тетраэдрических ионов Fe³⁺ примерно на 0.1 мм/с выше, чем у дублета ^{VIII}Fe²⁺ (Amthauer et al., 1976), поэтому ширина пиков Fe³⁺ была принята равной 0.4 мм/с. Полученные значения IS и QS (см. табл. 8) соответствуют октаэдрическим позициям Fe³⁺ в ре-

шетке граната. Наличие следов $^{VI}Fe^{3+}$ в гранате ТК-56 и Gr-K выявить однозначно по данным микронзондовых исследований невозможно (см. табл. 5, 7), поэтому инструментальное определение Fe^{3+} методом ЯГР является основным. На площадь дублета $^{VI}Fe^{3+}$ граната Gr-K приходится менее 1% от общей площади контура мёссбауэровского спектра. Для оценки реального соотношения $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ необходимо учесть различие вероятностей мёссбауэровского перехода для $^{VIII}Fe^{2+}$ и $^{VI}Fe^{3+}$. Вероятность перехода (фактор Дебая–Валлера) у ионов $^{VI}Fe^{3+}$ при комнатной температуре в 1.4 раза выше (Amthauer et al., 1976; Woodland, Ross, 1994; Dyar et al., 2012). Откорректированное значение $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.6\%$ соответствует содержанию Fe^{3+} в исследуемых кристаллах граната.

Оптическое поглощение граната

Спектр оптического поглощения получен для визуально чистой от посторонних примесей и трещин двусторонне полированной пластинки Gr-K

толщиной $d = 0.41$ мм. Спектр оптического поглощения был снят в области зондирования – S1 – относительно чистой, беспримесной зоны пластинки A1. Прозрачный беспримесный участок также имелся на другой стороне пластинки – A2, S2. В целях соответствия области, участвующей в формировании спектра оптического поглощения, в областях определения состава были получены усредненные данные состава по площадям A1, S1, A2 и S2. Область оптической засветки приходится на диапазон точек профиля 4–13 (см. рис. 9), характеризующийся максимальными значениями содержания ионов Mn и минимальными – ионов Fe. Площадной анализ A1, S1 дал пироп-альмандин $Alm_{76}Pir_{16}Sps_6Grs_2$ (Mn – 0.18, Fe – 2.27 f.u.), превышающий среднее значение спессартинового (Mn – 0.17, Fe – 2.27 f.u.) минала. Другая прозрачная часть пластинки (области A2 и S2), точки профиля 25–33, имеет состав $Alm_{77}Pir_{17}Sps_4Grs_2$ с пониженной долей Mn (0.13 f.u.) и повышенной долей Fe (2.28 f.u.).

Полный спектр оптического поглощения пластинки Gr-K представлен на рис. 11. При длинах

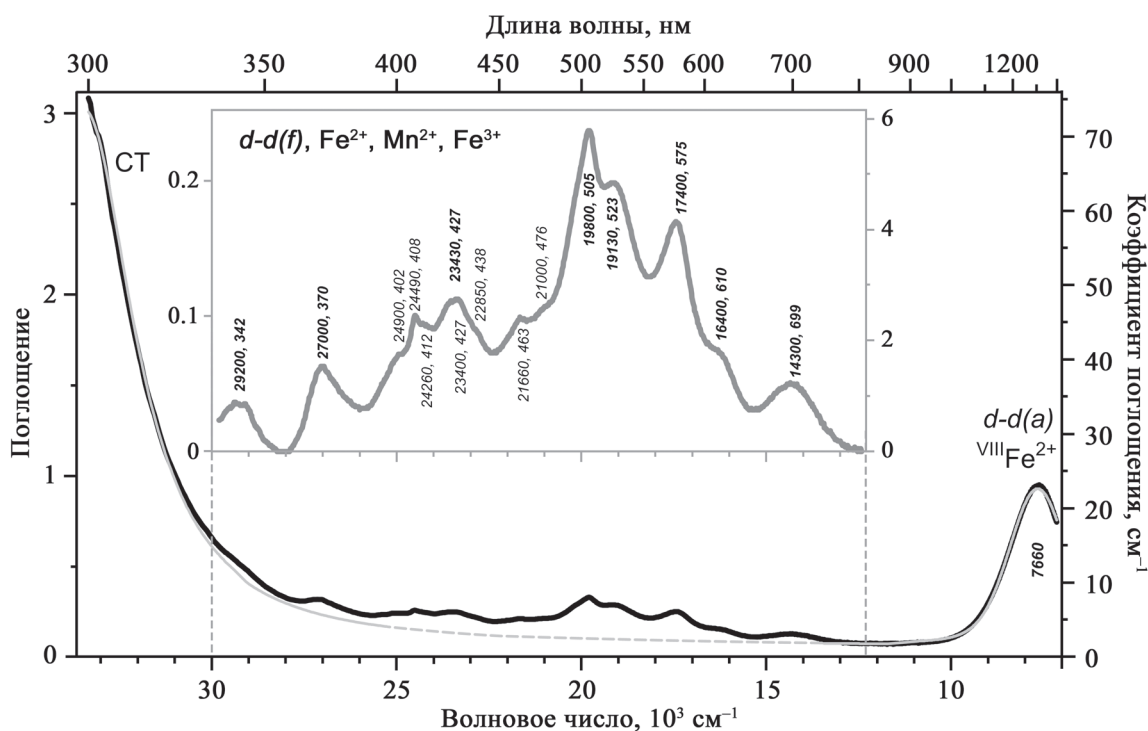


Рис. 11. Обзорный спектр (черная линия) оптического поглощения пластинки граната Gr-K толщиной $d = 0.41$ мм.

Серая линия – аппроксимация базовой линии и полос поглощения в ближних УФ- и ИК-диапазонах. На врезке – диапазон 330–830 нм после удаления фона, положения полос указаны в cm^{-1} (первое значение) и нм (второе число). $d-d(f)$ и $d-d(a)$ – полосы запрещенных и разрешенных по спину электронных $d-d$ -переходов ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} .

Fig. 11. Overview spectrum (black line) of optical absorption of a garnet Gr-K plate with a thickness of $d = 0.41$ mm.

The gray line is an approximation of the baseline and absorption bands in the near UV and IR ranges. The inset shows the range of 330–830 nm after removing the background, the positions of the bands are indicated in cm^{-1} (the first value) and nm (the second number). $d-d(f)$ and $d-d(a)$ are bands of forbidden and spin-allowed electronic $d-d$ transitions of ions Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} .

волн менее 300 нм чувствительность прибора оказалась недостаточной для регистрации пропускания пластинки толщиной 0.41 мм, поэтому спектр приводится в диапазоне 300–1200 нм. Он состоит из полос поглощения трех типов: быстро спадающего в области низких энергий оптического излучения (роста длины волны) интенсивного ультрафиолетового поглощения (СТ); интенсивной широкой полосы в ближнем ИК с положением максимума 1300 нм; серией перекрывающихся узких низкоинтенсивных полос, полностью перекрывающих видимый спектральный диапазон (380–780 нм). Окраска гранатов и их оптическое поглощение связаны с наличием в их структуре хромоморфных ионов, в нашем случае ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} , а также, возможно, Fe^{3+} . Площадной анализ кристалла ТК-5б широким зондом выявил следы хрома, а в кристалле Gr-K они не определены.

Край фундаментального поглощения природных гранатов располагается в области жесткого ультрафиолета выше $35\,000\text{ см}^{-1}$ (280 нм) (Slack, Chrenko, 1971). Недавняя оценка ширины запрещенной зоны в пироп-альмандине дала значение 5.14 эВ (Ahmad et al., 2021), поэтому край фундаментального поглощения располагается выше $40\,000\text{ см}^{-1}$ (меньше 250 нм). Ниспадающий в видимую область хвост УФ-поглощения граната частично может быть связан с непрямыми межзонными переходами фундаментального поглощения, а также возрастанием светорассеяния с уменьшением длины волны. Однако, возможно, это поглощение обусловлено полосой переноса заряда $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$ в минеральных примесях слоистых силикатов и, собственно, самого граната. Поглощение этого типа относится к разрешенному по четности спину, а его молярный коэффициент поглощения на несколько порядков выше, чем у других типов полос поглощения ионов железа в решетке минералов. Поэтому даже минимальные концентрации ионов Fe^{3+} в кислородной координации дают интенсивное УФ-поглощение в полосе переноса заряда $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$. Согласно результатам (Khomenko et al., 2002), в природном альмандине со следовыми концентрациями трехвалентного железа хвост ультрафиолетовой полосы относится именно к полосе переноса заряда $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$, а светорассеяние вносит в него небольшой вклад. Таким образом, считаем доказанным присутствие незначительных следов ионов Fe^{3+} в исследуемом гранате, которые были обнаружены по данным мёсбауэровской спектроскопии и микрозондовых исследований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемые полосы поглощения с волновыми числами в диапазоне $30\,000\text{--}7000\text{ см}^{-1}$ в спектре рис. 11 являются результатом проявления ($d\text{--}d$ -переходов) ионов Fe и Mn. Формульное содер-

жание ионов Fe^{2+} на порядок выше, чем Mn, оба они заполняют додекаэдрические позиции. Поэтому основной вклад в спектр дают полосы $d\text{--}d$ -переходов додекаэдрических ионов $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$. Интенсивная широкая полоса в ближнем ИК-диапазоне с максимумом $\approx 7660\text{ см}^{-1}$ относится к разрешенным по спину $d\text{--}d$ -переходам в ионе Fe^{2+} ($^5\text{E} \rightarrow ^5\text{T}_2$ переход в додекаэдрической симметрии T_d) (Burns, 1993). В гранате додекаэдрическая позиция ромбически искажена, поэтому электронный уровень энергии ^5E расщеплен на два ^5A и $^5\text{B}_1$, а уровень $^5\text{T}_2$ – на три уровня $^5\text{B}_3$, ^5A и $^5\text{B}_2$, а в спектре оптического поглощения наблюдаются переходы в ближнем ИК-диапазоне: $\approx 7700\text{--}7800$ ($^5\text{A} \rightarrow ^5\text{B}_2$), $5800\text{--}6000$ ($^5\text{A} \rightarrow ^5\text{A}'$) и $4400\text{--}4500$ ($^5\text{A} \rightarrow ^5\text{B}_3$) см^{-1} (Manning, 1967; White, Moore, 1972).

В регистрируемом нами спектральном диапазоне захватывается только полоса $^5\text{A} \rightarrow ^5\text{B}_2$. При ее аппроксимации формой Войгта получены параметры полос, приведенные в табл. 9. Положение максимума полосы (7655 см^{-1}) соответствует значениям, зарегистрированным для гранатов с 70–80% альмандинового минала (White, Moore, 1972; Geiger, Rossman, 1994). Коэффициент поглощения в этой полосе 21 см^{-1} ($a = 1/d \cdot \lg(1/T)$, T – пропускание, d – толщина пластины). Если использовать коэффициент поглощения от концентрации FeO по (White, Moore, 1972), в мас. %: $\text{FeO} \approx 15.9a(\text{см}^{-1})\text{--}0.88$, то получим, что интенсивность полосы 7655 см^{-1} соответствует 32.5 мас. % FeO. Эта оценка всего на 1% меньше значения, приведенного для области S1 в табл. 7.

Видимый диапазон спектра поглощения граната после удаления фона рассеянного света и хвостов УФ- и ИК-полос (серая тонкая линия, штриховая в центре) показан на врезке рис. 11. Оптическое поглощение имеет наибольшую интенсивность в диапазоне 480–600 нм, ослабляя окраску от желтого тона до синего. Фиолетовая часть спектра дополнительно погашается также хвостом УФ-полосы, в результате в окраске исследуемых кристаллов граната Кителя превалирует красный с фиолетовым оттенком цвет – пурпурно-вишневый. Поглощение составлено из большого количества низкоинтенсивных узких линий, что характерно для запрещенных по спину переходов $3d^n$ электронов переходных металлов – спектров кристаллического поля. В нашем случае это прежде всего ионы Fe^{2+} в додекаэдрических позициях, в меньшей степени додекаэдрические ионы Mn^{2+} , а также, возможно, октаэдрические ионы Fe^{3+} . В альмандине поглощение в видимой области спектра обусловлено в основном электронными спин-запрещенными $d\text{--}d$ -переходами иона Fe^{2+} (Manning, 1967; Moore, White, 1972; Loh, 1975), сводки об особенностях поглощения природных гранатов представлены в публикациях (Slack, Chrenko, 1971; Платонов и др., 1984).

В спектре поглощения исследованного граната наиболее интенсивные полосы поглощения с максимумами при 14 300, 16 400, 17 400, 19 130, 19 800 и 23 430 см^{-1} , в соответствии с цитированными работами, относятся к ионам Fe^{2+} в додекаэдрической координации. Относительно интенсивную УФ-полосу поглощения 27 000 см^{-1} относят к ионам Mn^{2+} в додекаэдрической координации (Платонов и др., 1984) или Fe^{3+} – в октаэдрической (Slack, Chrenko, 1971; Khomenko et al., 2002; Mittani, Watanabe, 2004; Sriponjan et al., 2016). УФ-полоса 29 200 см^{-1} отнесена к додекаэдрическим ионам Mn^{2+} (Slack, Chrenko, 1971).

На эти полосы наложен ряд относительно узких линий или перегибов – 21 000, 21 660, 22 850, 23 400, 24 260, 24 490, 24 900 см^{-1} , которые следует отнести к запрещенным $d-d$ -переходам ионов Mn^{2+} в додекаэдрической координации или Fe^{3+} в октаэдрической координации (Slack, Chrenko, 1971; Moore, White, 1972; Loh, 1975; Платонов и др., 1984; Krzemnicki et al., 2001). Следует отметить, что спектр поглощения кристалла (см. рис. 11) почти идентичен спектрам пурпурно-розовых гранатов Мозамбика (Sriponjan et al., 2016) и Мадагаскара (Yang, Guo, 2022). Сложная полоса в области 22 850–

24 490 см^{-1} (440–410 нм), наблюдаемая в гранате Gr-K и названных пурпурно-розовых гранатах, отнесена к ионам Mn^{2+} и Fe^{3+} , хотя авторы (Sriponjan et al., 2016; Yang, Guo, 2022) и отметили явное несоответствие представительности этих ионов в гранатах с интенсивностью компонентов этой полосы. Очевидно, малоинтенсивные относительно узкие полосы данных ионов наложены на полосу додекаэдрических ионов Fe^{2+} (427 нм). Малоинтенсивными компонентами Mn^{2+} и, возможно, Fe^{3+} осложнена также полоса Fe^{2+} 19 800 см^{-1} на ее обостренном максимуме и высокочастотном плече.

На рис. 12 представлен вариант деконволюции спектра поглощения граната Gr-K на индивидуальные формы Войгта. Для детальной аппроксимации спектра с близким к нулевому значению остаточного спектра необходимо допустить наличие 21 пика. Параметры пиков приведены в табл. 9.

Включенная в табл. 9 инфракрасная полоса (пик 1) спинразрешенного перехода $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$ имеет по крайней мере на порядок больший коэффициент поглощения или площадь под пиком, чем полосы спинзапрещенных $d-d$ -переходов $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$ (пики 2, 3, 4; 5, 6, 8; 9, 11, 15, 18). Интенсивность выделенных пиков $^{\text{VIII}}\text{Mn}^{2+}$ в соответствии с содержи-

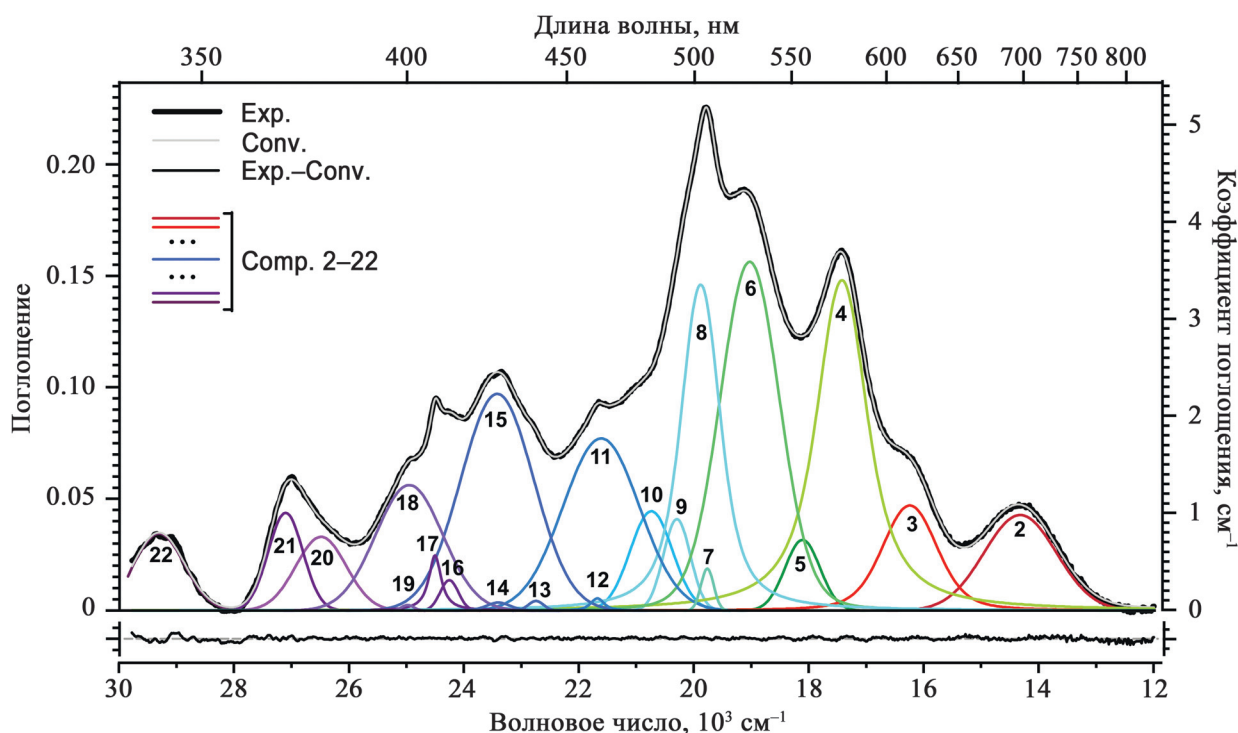


Рис. 12. Деконволюция спектра кристаллического поля граната Gr-K.

Exp., Conv., Exp.-Conv. – экспериментальный, конволюционный спектры и их разность соответственно; Comp. – компоненты фиттинга спектра.

Fig. 12. Deconvolution of the crystal field spectrum of garnet Gr-K.

Exp., Conv., Exp.-Conv. – experimental, convolution spectrums and their difference respectively; Comp. – spectrum fitting components.

ем данных ионов в гранате на порядок ниже спин-запрещенных $d-d$ -переходов $^{VIII}Fe^{2+}$: пики 7, 10, 12, 14, 16, 17. Наиболее четко из них проявлен узкий пик 17 – не зависящий от кристаллического поля переход, имеющий максимальную интенсивность в спектрах поглощения спессартина (Manning, 1967; Krzemnicki et al., 2001). Наличие в составе граната октаэдрического иона Fe^{3+} подтверждается присутствием в спектре малоинтенсивных пиков 13, 19. В ближнем УФ-диапазоне две полосы 27 000 и 29 200 cm^{-1} составлены двумя полосами поглощения $^{VIII}Mn^{2+}$ (пики 20 и 22) и полосой $^{VI}Fe^{3+}$.

ВЫВОДЫ

Детально изучены состав и спектроскопические свойства ювелирных разностей граната пироп-альмандина месторождения Кителя в Северном Приладожье (Карелия). Выявлено, что кристаллы граната имеют слабовыраженный зональный состав, который варьируется от $Alm_{75}Pir_{15}Sps_7Grs_3$ в центре до $Alm_{80}Pir_{14}Sps_4Grs_2$ на их краях, т. е. содержания Са и Мп уменьшаются к краям зерен. Эта зональность гранатов характерна для процессов прогрессивного метаморфизма пород, в которых они образовались. В виде мелких включений в кристаллах граната присутствуют кварц, хлорит, слюда ФАСИ (биотит), ильменит, рутил, монацит, циркон, пирротин. Установлен состав хлорита, биотита, циркона. Рассчитан параметр кубической элементарной ячейки: $a_0 = 11.522 \pm 0.003 \text{ \AA}$. В ИК-спектре граната присутствуют линии поглощения: 995, 966, 901, 878, 638, 568, 528, 476, 455 cm^{-1} , характерные для пироп-альмандиновой разности. Мёсбауэровская спектроскопия установила незначительную примесь трехвалентного железа (Fe^{3+}) в структуре кительского граната ($\approx 1\%$ от суммы изоморфного железа). Полученные спектры оптического поглощения пластинок граната в видимой области света свидетельствуют, что ионы Fe^{2+} в додекаэдрических позициях, в меньшей степени додекаэдрические ионы Mn^{2+} , а также, возможно, октаэдрические ионы Fe^{3+} ответственны за яркую красно-малиновую окраску пироп-альмандина месторождения Кителя.

Тем самым получен портрет типоморфных особенностей (состава и свойств) ювелирного граната пироп-альмандина месторождения Кителя. Этот портрет, несомненно, поможет распознавать исторические находки ограненных или кабошонизированных разностей красного граната (альмандина) в ювелирных изделиях, церковной утвари не только в России, но и в Европе (в которую этот ювелирный материал вывозился в XVII столетии). Сохранность ювелирных разностей граната во вмещающей породе обусловлена наличием тонких аморфных келлефитовых оболочек или мягких минералов (серицита, хлорита, каолинита и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азимов П.Я., Ризванова Н.Г. (2021) Проявление позднесвекофеннского метаморфизма повышенных давлений в зональном метаморфическом комплексе Северного Приладожья (юго-восток Фенноскандинавского щита). *Петрология*, **29**(3), 292-308.
- Борисов И.В. (2010) Каменное ожерелье Ладоги. Сортвала: Герда, 190 с.
- Киевленко Е.Я., Чупров В.И., Драмшева Е.Е. (1987) Декоративные коллекционные минералы. М.: Недра, 223 с.
- Окулов А.В., Шкурский Б.Б., Романова Е.А., Данилов В.В., Гурвич М.Ю. (2015) Ювелирные гранаты Кительского месторождения из археологических раскопок в Твери. *Отеч. геол.*, (4), 50-62.
- Перчук Л.Л., Кротов А.В. (1998) Петрология слюдистых сланцев пояса Тана в южном тектоническом обрамлении Лапландского гранулитового комплекса. *Петрология*, **6**(2), 165-196.
- Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. (1984) Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 196 с.
- Рундквист Н.Д., Москалева Г.П. (1985) О кительских альмандинах. *Зан. ВМО*, **114**(5), 581-585.
- Ручьев А.М. (2017) Карельский гранат – перспективный источник скандия и редкоземельных металлов. *Тр. КарНЦ РАН*, (11), 30-42. <https://doi.org/10.17076/geo621>
- Самсонов Я.П., Туринге А.П. (1984) Самоцветы СССР. (Под ред. В.И. Смирнова). М.: Недра, 335 с.
- Терехов Е.Н. Акимов А.П. (2013) Тектоническое положение и генезис месторождений ювелирного корунда Высокой Азии. *Литосфера*, (5), 141-159.
- Ahmad I., Serbaya S.H., Rizwan A., Mehmood M.S. (2021) Spectroscopic Analysis for Harnessing the Quality and Potential of Gemstones for Small and Medium-Sized Enterprises (SMEs). *J. Spectroscopy*, Article ID 6629640, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2021/6629640>
- Amthauer G., Annersten H., Hafner S.S. (1976) The Mössbauer spectrum of ^{57}Fe in silicate garnets. *Zeit. Kristallogr.*, **143**, 14-25.
- Brigatti M.F., Galli E., Poppi L. (1991) Effect of Ti substitution in biotite-1M crystal chemistry. *Amer. Miner.*, **76**, 1174-1183.
- Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge: Cambridge University Press, 551 p.
- Dyar M.D. (1984) Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mössbauer effect in minerals. *Amer. Miner.*, **69**(11-12), 1127-1144.
- Dyar M.D., Breves E.A., Emerson E., Bell S.W., Nelms M., Ozanne M.V., Peel S.E., Carmosino M.L., Tucker J.M., Gunter M.E., Delaney J.S., Lanzirotti A., Woodland A.B. (2012) Accurate determination of ferric iron in garnets by bulk Mössbauer spectroscopy and synchrotron micro-XANES. *Amer. Miner.*, **97**(10), 1726-1740. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4107>
- Geiger C.A. (1998) A powder infrared spectroscopic investigation of garnet binaries in the system $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$. *Eur. J. Miner.*, (3), 407-422.
- Geiger C.A., Armbruster Th., Lager G.A., Jiang K., Lottermoser W., Amthauer G. (1992) Combined Temperature Dependent ^{57}Fe Mössbauer and Single Crystal X-ray Diffraction Study of Synthetic Almandine: Evidence for the

- Gol'danskii-Karyagin Effect. *Phys. Chem. Miner.*, **19**(2), 121-126. <https://doi.org/10.1007/BF00198609>
- Geiger C.A., Feenstra A. (1997) Molar volumes of mixing of almandine-pyrope and almandine-spessartine garnets and the crystal chemistry and thermodynamic-mixing properties of the aluminosilicate garnets. *Amer. Miner.*, **82**(5-6), 571-581. <https://doi.org/10.2138/am-1997-5-617>
- Geiger C.A., Rossman G.R. (1994) Crystal Field Stabilization Energies of Almandine-Pyrope and Almandine-Spessartine Garnets Determined by FTIR Near Infrared Measurements. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 516-525.
- Geiger C.A., Newton R.C., Kleppa O.J. (1987) Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1755-1763.
- Hofmeister A.M., Chopelas A. (1991) Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 503-526.
- Hofmeister A.M., Fagan T.J., Campbell K.M., Schaal R.B. (1996) Single-crystal IR spectroscopy of pyrope-almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 418-429. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-416>
- Khomenko V.M., Langer K., Wirth R., Weyer B. (2002) Mie scattering and charge transfer phenomena as causes of the UV edge in the absorption spectra of natural and synthetic almandine garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **29**, 201-209. <https://doi.org/10.1007/s00269-001-0225-2>
- Krzemnicki M.S., Hanni H.A., Reusser E. (2001) Colour-change garnets from Madagascar: comparison of colorimetric with chemical data. *J. Gemmol.*, **27**(7), 395-408.
- 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>
- Loh E. (1975) Thermally Modulated Absorption of Fe²⁺, Fe³⁺, and Mn²⁺ in Spessartine and Almandine Garnets. *Amer. Miner.*, **60**, 79-83.
- Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of the garnets almandine-pyrope, pyrope and spessartine and some structural interpretation of mineralogical significance. *Canad. Miner.*, **9**(2), 237-251.
- Mittani J.C.R., Watanabe S. (2004) TL, OA and ESR of spessartine garnet. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **159**(8-9), 483-489. <https://doi.org/10.1080/10420150412331296853>
- Moore R.K., White W.B. (1972) Electronic spectra of transition metal ions in silicate garnets. *Canad. Miner.*, **11**(4), 791-811.
- Moore R.K., White W.B., Long T.V. (1971) Vibration spectra of the common silicates: The Garnet. *Amer. Miner.*, **56**, 54-71.
- Mössbauer Mineral Handbook (2005) (Eds J.G. Stevens, A.M. Khasanov, J.W. Miller, H. Pollak, Z. Li). Asheville, North Carolina: Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina at Asheville, 624 p.
- Novak G.A., Gibbs G.V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. *Amer. Miner.*, **56**, 791-825.
- Oliveira J.C.P. de (1989) Magnetic properties of the natural pyrope-almandine garnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, **79**, 1-7.
- Ottone G., Bokreta M., Sciuto P.F. (1996) Parameterization of energy and interactions in garnets: End-member properties. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 429-447. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-417>
- Rancourt D.G., McDonald A.M., Lalonde A.E., Ping J.Y. (1993) Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *Amer. Miner.*, **78**(1-2), 1-7.
- Slack G.A., Chrenko R.M. (1971) Optical Absorption of Natural Garnets from 1000 to 30000 Wavenumbers. *J. Optic. Soc. Amer.*, **61**(10), 1325-1329. <https://doi.org/10.1364/JOSA.61.001325>
- Sripoonjan T., Maneekrajangsang M., Jakkawanvibul J., Leelawatanasuk T.A. (2016) New "Purple Rhodolite" Garnet from Mozambique: Its Characteristics & Properties. *Gem & precious metal deposits, exploration and responsible mining*. GIT-2016 Conference. Pattaya, Thailand, 77-83.
- Vandenberghe R.E., Grave E. de (2013) Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. *Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book*. (Eds Y. Yoshida, G. Langouche). Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 91-186.
- White W.B., Moore P.K. (1972) Interpretation of the spin-allowed bands of Fe²⁺ in silicate garnets. *Amer. Miner.*, **57**(11-12), 1692-1710.
- Woodland A.B., Ross II C.R. (1994) A Crystallographic and Mössbauer Spectroscopy Study of Fe²⁺Al₂Si₃O₁₂ – Fe²⁺Fe³⁺₂Si₃O₁₂ (Almandine-"Skiargite") and Ca²⁺Fe³⁺₂Si₃O₁₂ – Fe²⁺Fe³⁺₂Si₃O₁₂ (Andradite-"Skiargite") Garnet Solid Solutions. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 117-132.
- Yang P., Guo Y. (2022) New Insights into Coloration Mechanism in Violet-Red Pyrope-Almandine. *Crystals*, **12**(3), 379. <https://doi.org/10.3390/cryst12030379>

REFERENCES

- Ahmad I., Serbaya S.H., Rizwan A., Mehmood M.S. (2021) Spectroscopic Analysis for Harnessing the Quality and Potential of Gemstones for Small and Medium-Sized Enterprises (SMEs). *J. Spectroscopy*, Article ID 6629640, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2021/6629640>
- Amthauer G., Annersten H., Hafner S.S. (1976) The Mössbauer spectrum of ⁵⁷Fe in silicate garnets. *Zeit. Kristallogr.*, **143**, 14-25.
- Azimov P.Ya., Rizvanova N.G. (2021) The manifestation of the Late-Late Geophennian metamorphism of elevated pressures in the zonal metamorphic complex of the Northern Ladoga region (south-east of the Fennoscandian shield). *Petrologiya*, **29**(3), 292-308. (In Russ.)
- Borisov I.V. (2010) Stone necklace of Ladoga. Sortavala, Gerda Publ., 190 p. (In Russ.)
- Brigatti M.F., Galli E., Poppi L. (1991) Effect of Ti substitution in biotite-1M crystal chemistry. *Amer. Miner.*, **76**, 1174-1183.
- Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge, Cambridge University Press, 551 p.
- Dyar M.D. (1984) Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mössbauer effect in minerals. *Amer. Miner.*, **69**(11-12), 1127-1144.
- Dyar M.D., Breves E.A., Emerson E., Bell S.W., Nelms M., Ozanne M.V., Peel S.E., Carmosino M.L., Tucker J.M., Gunter M.E., Delaney J.S., Lanzirrotti A., Woodland A.B. (2012) Accurate determination of ferric iron in garnets by bulk Mössbauer spectroscopy and synchrotron micro-XANES. *Amer. Miner.*, **97**(10), 1726-1740. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4107>
- Geiger C.A. (1998) A powder infrared spectroscopic investigation of garnet binaries in the system Mg₃Al₂Si₃O₁₂-Fe₃

- $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. *Eur. J. Miner.*, (3), 407-422.
- Geiger C.A., Armbruster Th., Lager G.A., Jiang K., Lottermoser W., Amthauer G. (1992) Combined Temperature Dependent ^{57}Fe Mössbauer and Single Crystal X-ray Diffraction Study of Synthetic Almandine: Evidence for the Gol'danskii-Karyagin Effect. *Phys. Chem. Miner.*, **19**(2), 121-126. <https://doi.org/10.1007/BF00198609>
- Geiger C.A., Feenstra A. (1997) Molar volumes of mixing of almandine-pyrope and almandine-spessartine garnets and the crystal chemistry and thermodynamic-mixing properties of the aluminosilicate garnets. *Amer. Miner.*, **82**(5-6), 571-581. <https://doi.org/10.2138/am-1997-5-617>
- Geiger C.A., Rossman G.R. (1994) Crystal Field Stabilization Energies of Almandine-Pyrope and Almandine-Spessartine Garnets Determined by FTIR Near Infrared Measurements. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 516-525.
- Geiger C.A., Newton R.C., Kleppa O.J. (1987) Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1755-1763.
- Hofmeister A.M., Chopelas A. (1991) Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 503-526.
- Hofmeister A.M., Fagan T.J., Campbell K.M., Schaal R.B. (1996) Single-crystal IR spectroscopy of pyrope-almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 418-429. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-416>
- Khomenko V.M., Langer K., Wirth R., Weyer B. (2002) Mie scattering and charge transfer phenomena as causes of the UV edge in the absorption spectra of natural and synthetic almandine garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **29**, 201-209. <https://doi.org/10.1007/s00269-001-0225-2>
- Krzemnicki M.S., Hanni H.A., Reusser E. (2001) Colour-change garnets from Madagascar: comparison of colorimetric with chemical data. *J. Gemmol.*, **27**(7), 395-408.
- Kyivlenko E.Ya., Chuprov V.I., Dramsheva E.E. (1987) Decorative collectible minerals. Moscow, Nedra Publ., 223 p. (In Russ.)
- 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>
- Loh E. (1975) Thermally Modulated Absorption of Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Mn^{2+} in Spessartine and Almandine Garnets. *Amer. Miner.*, **60**, 79-83.
- Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of the garnets atmandine-pyrope, pyrope and spessartine and some structural interpretation of mineralogical significance. *Canad. Miner.*, **9**(2), 237-251.
- Mittani J.C.R., Watanabe S. (2004) TL, OA and ESR of spessartine garnet. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **159**(8-9), 483-489. <https://doi.org/10.1080/10420150412331296853>
- Moore R.K., White W.B. (1972) Electronic spectra of transition metal ions in silicate garnets. *Canad. Miner.*, **11**(4), 791-811.
- Moore R.K., White W.B., Long T.V. (1971) Vibration spectra of the common silicates: The Garnet. *Amer. Miner.*, **56**, 54-71.
- Mössbauer Mineral Handbook (2005) (Eds J.G. Stevens, A.M. Khasanov, J.W. Miller, H. Pollak, Z. Li). Asheville, North Carolina, Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina at Asheville, 624 p.
- Novak G.A., Gibbs G.V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. *Amer. Miner.*, **56**, 791-825.
- Okulov A.V., Shkursky B.B., Romanova E.A., Danilov V.V., Gurvich M.Yu. (2015) Jewelry garnets of the Kitelya deposit from archaeological excavations in Tver. *Otech. Geol.*, (4), 50-62. (In Russ.)
- Oliveira J.C.P. de (1989) Magnetic properties of the natural pyrope-almandine garnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, **79**, 1-7.
- Otonello G., Bokreta M., Sciuto P.F. (1996) Parameterization of energy and interactions in garnets: End-member properties. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 429-447. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-417>
- Perchuk L.L., Krotov A.V. (1998) Petrology of mica shales of the Tang belt in the southern tectonic frame of the Lapland granulite complex. *Petrologiya*, **6**(2), 165-196. (In Russ.)
- Platonov A.N., Taran M.N., Balitsky V.S. (1984) The nature of gem coloring. Moscow, Nedra Publ., 196 p. (In Russ.)
- Rancourt D.G., McDonald A.M., Lalonde A.E., Ping J.Y. (1993) Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *Amer. Miner.*, **78**(1-2), 1-7.
- Ruchiyev A.M. (2017) Karelian garnet – a promising source of scandium and rare earth metals. *Tr. KarNTs RAN*, (11), 30-42. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo621>
- Rundqvist N.D., Moskaleva G.P. (1985) About the kitelya almandines. *Zap. VMO*, **114**(5), 581-585. (In Russ.)
- Samsonov Ya.P., Turinge A.P. (1984) Gems of the USSR. (Ed. V.I. Smirnov). Moscow, Nedra Publ., 335 p. (In Russ.)
- Slack G.A., Chrenko R.M. (1971) Optical Absorption of Natural Garnets from 1000 to 30000 Wavenumbers. *J. Optic. Soc. Amer.*, **61**(10), 1325-1329. <https://doi.org/10.1364/JOSA.61.001325>
- Sripoonjan T., Maneekrajangsaeng M., Jakkawanvibul J., Leelawatanasuk T.A (2016) New “Purple Rhodolite” Garnet from Mozambique: Its Characteristics & Properties. *Gem & precious metal deposits, exploration and responsible mining*. GIT-2016 Conference. Pattaya, Thailand, 77-83.
- Terekhov E.N., Akimov A.P. (2013) Tectonic position and genesis of jewelry corundum deposits in High Asia. *Lithosphere (Russia)*, (5), 141-159. (In Russ.)
- Vandenbergh R.E., Grave E. de (2013) Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. *Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book*. (Eds Y. Yoshida, G. Langouche). Berlin; Heidelberg, Springer-Verlag, 91-186.
- White W.B., Moore P.K. (1972) Interpretation of the spin-allowed bands of Fe^{2+} in silicate garnets. *Amer. Miner.*, **57**(11-12), 1692-1710.
- Woodland A.B., Ross II C.R. (1994) A Crystallographic and Mössbauer Spectroscopy Study of $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Almandine-“Skiargite”) and $\text{Ca}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – $\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Andradite-“Skiargite”) Garnet Solid Solutions. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 117-132.
- Yang P., Guo Y. (2022) New Insights into Coloration Mechanism in Violet-Red Pyrope-Almandine. *Crystals*, **12**(3), 379. <https://doi.org/10.3390/cryst12030379>

УДК 553.89

DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-270-291

Состав и условия формирования нефрита месторождения Нырдовоменшор, Полярный Урал

Е. В. Кислов^{1,2}, М. П. Попов^{2,3}, Ф. М. Нурмухаметов³,
В. Ф. Посохов¹, В. В. Вантеев¹

¹Геологический институт им. Н.Л. Добрецова СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а,
e-mail: evg-kislov@ya.ru

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15

³Уральский государственный горный университет, 620014, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

Поступила в редакцию 27.08.2022 г., принята к печати 26.01.2023 г.

Объект исследований. Нефрит и сопутствующие породы месторождения Нырдовоменшор на Полярном Урале. Месторождение Нырдовоменшор находится в экзоконтакте гипербазитового массива Рай-Из, приурочено к Главному Уральскому разлому. Месторождение отрабатывалось в процессе геологоразведочных работ, на часть месторождения в настоящее время выдана лицензия. **Цель исследования** – изучить нефрит и сопутствующие породы из аллювиальных отложений месторождения, сформулировать модель его происхождения. **Методы.** Качественные характеристики оценивались визуально при помощи бинокулярного микроскопа и спецфонарика. Химический состав определен рентгеноспектральным флуоресцентным методом. Содержание элементов-примесей определено в результате ICP-MS-анализа. Минеральный состав изучен на растровом электронном микроскопе с системой энергодисперсионного микроанализа. Проведены измерения изотопного состава кислорода. **Результаты.** Помимо везувианового родингита на месторождении распространен гидрогранатовый родингит. Изученный нефрит некондиционный. В нефрите преобладает тремолит, диопсид образует реликтовые зерна. Широко распространен уваровит, образующий как идиоморфные зерна, иногда футлярные, реже ксеноморфные вытянутые, так и замещающие хромит агрегаты. Омфациит обрастает зерна хромита и уваровита. Отмечены зерна Fe-доминантного минерала группы шуйскита. **Выводы.** Нефрит сформировался благодаря как метаморфическим, так и метасоматическим процессам. Серпентин на прогрессивной стадии метасоматоза замещался диопсидом. На регрессивном этапе произошло замещение диопсида нефритом. Метаморфизм усилил метасоматоз серпентинитового меланжа и обеспечил скрытокристаллическую спутанно-волоконистую структуру нефрита. Затем метаморфизм и метасоматоз привели к формированию омфациита и растрескиванию нефрита, чем снизили его качество. По мере этих процессов увеличивался вклад корового флюида, что подтверждается результатами изучения изотопного состава кислорода нефрита и других пород месторождения.

Ключевые слова: нефрит, Нырдовоменшор, уваровит, хромит, метаморфизм, метасоматоз

Источник финансирования

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-27-20003, <https://rscf.ru/project/22-27-20003>

Composition and formation conditions of nephrite, Nyrdvomenshor deposit, Polar Urals

Evgeniy V. Kislov^{1,2}, Mikhail P. Popov^{2,3}, Firat M. Nurmukhametov³,
Viktor F. Posokhov¹, Vladislav V. Vanteev¹

¹Dobretsov Geological Institute SB RAS, 6a Sakhyanova st., Ulan-Ude 670047, Russia, e-mail: evg-kislov@ya.ru

²Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia

³Ural State Mining University, 30 Kuibyshev st., Ekaterinburg 620014, Russia

Received 27.08.2022, accepted 26.01.2023

Для цитирования: Кислов Е.В., Попов М.П., Нурмухаметов Ф.М., Посохов В.Ф., Вантеев В.В. (2023) Состав и условия формирования нефрита месторождения Нырдовоменшор, Полярный Урал. *Литосфера*, **23**(2), 270–291. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-270-291>

For citation: Kislov E.V., Popov M.P., Nurmukhametov F.M., Posokhov V.F., Vanteev V.V. (2023) Composition and formation conditions of nephrite, Nyrdvomenshor deposit, Polar Urals. *Lithosphere (Russia)*, **23**(2), 270–291. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-270-291>

© Е.В. Кислов, М.П. Попов, Ф.М. Нурмухаметов, В.Ф. Посохов, В.В. Вантеев, 2023

Research subject. Nephrite and related rocks from the Nyrdivomenshor deposit in the Polar Urals were studied. The Nyrdivomenshor deposit is located in the exocontact of the Rai-Iz ultramafic massif, confined to the Main Ural Fault. The deposit was developed in the process of geological exploration; a license has been issued for a part of the deposit. **Aim.** To study the nephrite and related rocks from alluvial of the deposit, to formulate a model of its origin. **Methods.** Qualitative characteristics were assessed visually using a binocular microscope and a special flashlight. The chemical composition was determined by the X-ray fluorescence method. The contents of trace elements were determined by ICP-MS analysis. The mineral composition was studied on a scanning electron microscope with an energy dispersive microanalysis system. Measurements of the isotopic composition of oxygen were carried out. **Results.** In addition to vesuvianite rodingite, hydrogarnet rodingite was found to be common at the deposit. The studied nephrite is substandard. Tremolite predominates in nephrite, diopside forms relic grains. Uvarovite is widespread, forming both idiomorphic grains, sometimes sheath, less often elongated xenomorphic, and replacing chromite. Omphacite overgrows grains of chromite and uvarovite. Grains of the Fe-dominant mineral of the shuiskite group are noted. **Conclusions.** Nephrite was formed through both metamorphic and metasomatic processes. Serpentinite was replaced by diopside, which was then replaced by nephrite. Metamorphism enhanced the metasomatism of the serpentinite melange and provided the cryptocrystalline tangled fibrous structure of the nephrite. Then metamorphism and metasomatism led to the formation of omphacite and cracking of the nephrite, which reduced its quality. As these processes progressed, the contribution of the crustal fluid increased, which is confirmed by the results of studying the oxygen isotopic composition of nephrite and other rocks of the deposit.

Keywords: nephrite, Nyrdivomenshor, uvarovite, chromite, metamorphism, metasomatism

Funding information

Investigation was funded by the grant of the Russian Science Foundation No. 22-27-20003, <https://rscf.ru/project/22-27-20003>

Acknowledgements

The authors are grateful for the help in the work to D.M. Vurms and A.V. Trofimov, analysts N.P. Gorbunova, L.A. Tatarinova, I.A. Zhelunitsyn, A.A. Nekrasova, D.V. Kiseleva, E.A. Khromova. The comments and suggestions of the editor V.V. Maslennikov and two reviewers allowed the authors to improve the manuscript significantly. The authors are grateful to the Ural State Mining University for creating the conditions for performing work as part of the federal program of strategic academic leadership "Priority 2030". The equipment of the Central Collective Use Center "Geoanalyst" of the Zavaritskiy Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg) and "Geospektr" of the Dobretsov Geological Institute of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Ulan-Ude) was used.

ВВЕДЕНИЕ

Нефрит – высоколиквидный ювелирно-поделочный камень, издавна используемый человеком, особо популярен в Китае, Новой Зеландии, Центральной Америке. Наиболее ценятся белый просвечивающий нефрит, черный, ярко-зеленый с минимальным количеством рудных минералов, а также с эффектом "кошачьего глаза", аллювиальные гальки с каемками прокрашивания.

Месторождения нефрита относятся к двум эндогенным геолого-промышленным типам: апоультрамафитовым метасоматитам офиолитов (апо-серпентинитовому) и апокарбонатным тремолит-кальцитовым магнезиальным скарнам (аподоломитовым). Ко второму типу близки месторождения Дахуа в Гуанси-Чжуанском автономном районе (Zhong et al., 2019) и Лодянь в провинции Гуйчжоу (Zhang et al., 2015) на юге Китая, образовавшиеся на контакте диабазов и известняков. Месторождения первого типа – источник преимущественно зеленого, до бурого и черного, нефрита, месторождения второго типа дают в основном светлоокрашенный нефрит – от белого до светло-зеленого, бурого (медового) – вследствие окисления двухвалентного железа до трехвалентного, реже встреча-

ется черный нефрит (Flint, Dubowski, 1991; Tan et al., 2013; Zhong et al., 2019). Экзогенный геолого-промышленный тип представлен россыпями, из которых наиболее продуктивны аллювиальные.

В Китае преобладают месторождения аподоломитового нефрита, поэтому они лучше изучены. Месторождений апосерпентинитового нефрита за пределами России немного. В Китае практически отработано месторождение Манас в Северном Тянь-Шане в Синьцзян-Уйгурском автономном округе (Tang et al., 2002; Wang, Shi, 2021). Месторождение Юйшигоу отрабатывается на высоте более 4000 м на севере провинции Цинхай (Zhang et al., 2021). Известно месторождение Фэнтиэнь на Тайване (Huang, 1966; Wan, Yeh, 1984; Yui et al., 1988). Последнее время на рынке появился нефрит из приграничных районов Пакистана и Афганистана (Umar et al., 2019; Obiadi et al., 2020). Слабо изучены месторождения Шайтантас в Карагандинской области Казахстана (Сутурин и др., 2015), Ко Фыонг в провинции Шонла во Вьетнаме.

Ряд месторождений и проявлений находится на тихоокеанском побережье Северной Америки от Гватемалы до Аляски, добыча ведется в основном на месторождениях Британской Колумбии в Канаде (Boyd, Wight, 1983; Simandl et al., 2000; Jiang, 2021).

Известны, но слабо изучены месторождения и проявления в штате Вайоминг, США (Gil et al., 2015). Месторождения в Польше Йорданов и Наславице в основном отработаны в XIX в., будучи на территории Пруссии под названиями Йордансмюхль и Населвиц (Lobos et al., 2008; Gil et al., 2015, 2020). Отработаны небольшие месторождения в Австрии и Швейцарии. Небольшие месторождения и проявления апосерпентитового нефрита издавна известны на Южном острове Новой Зеландии (Adams et al., 2007; Gil et al., 2015; Cooper, 2023) и в провинции Новый Южный Уэльс в Австралии (Hockley, 1974; Coenraads, 1995; Сутурин и др., 2015).

Важнейшие месторождения нефрита в России находятся в пределах Западного и Восточного Саяна, Юго-Западного Прибайкалья и Средне-витимского нагорья. В России на 1 января 2021 г. балансом учтены 25 месторождений. Разрабатываются месторождения апосерпентинитового нефрита в Бурятии: Оспинское и Хамархудинское. Подготавливаются к освоению Куртушибинское (Участок Восточный) в Туве, Арахушанжалгинское, Поле Чудес, Улан-Ходинское, Хуша-Гол, Горлыгское в Бурятии. Разведываются месторождения Кантегирское, Куртушибинское (Участок Центральный), Стан-Таскыльское в Красноярском крае, Саган-Сайр в Бурятии. В нераспределенном фонде недр учитываются не переданные в освоение месторождения апосерпентинитового нефрита: Академическое в Челябинской области, Болдоктинское, Зун-Оспинское, Хангарульское, Харгантинское в Бурятии. Актуальны проблемы комплексного использования некондиционного нефрита (Худякова и др., 2020; Khudyakova et al., 2020).

На Урале известен ряд проявлений апосерпентинитового нефрита. Первые единичные находки сделаны в районе Мулдакаевской дачи (Кротов, 1915) и на горе Бикийар (Мамуровский, 1918) в районе Миасса. На Полярном Урале известно месторождение Нырдовоменшор (Казак и др., 1976; Сутурин и др., 2015). На Среднем Урале нефрит найден на горе Лиственной у Пышминского завода в аллювии Нейво-Рудника (Юшкин и др., 1986) и Баженовском месторождении хризотил-асбеста (Kislov et al., 2021).

На территории Башкирии находятся три проявления нефрита: Козьма-Демьяновское вблизи одноименного талькового месторождения на северо-востоке республики – глыбы нефрита на берегу р. Малый Ирмель; Кеуштинское на юго-востоке Башкирии – коренные выходы площадью 1.5–2.0 м²; Кильдигуловское в правом борту долины р. Сарагы – коренной выход 10×5 м в полимиктовом серпентинитовом меланже кракинского комплекса (Князев и др., 2013). Халиловское месторождение нефрита открыто в 1968 г. в Халиловском ультраосновном массиве на территории Гайского района Оренбургской области (Сутурин и

др., 2015). На южном продолжении Урала находится Джетыгаринское проявление нефрита в Казахстане (Аеров и др., 1975).

В 2003 г. в окрестностях г. Миасса Челябинской области открыто Академическое месторождение со Студенческим и Факультетским участками (Архиреев и др., 2011). Выделен Учалинско-Миасский потенциально нефритоносный район, прослеживающийся с севера на юг от г. Карабаша через Миасс до г. Учалы (Макагонов, Архиреев, 2014). Между тем добыча нефрита на Урале велась в ограниченном объеме на Нырдовоменшорском и Академическом месторождениях, в настоящее время не производится.

Более того, несмотря на значительное число месторождений и проявлений апосерпентинитового нефрита, их геология и генезис изучены недостаточно. Наиболее распространено представление о метасоматическом происхождении нефрита (Киевленко, 2000; Harlow, Sorensen, 2005), некоторые авторы отстаивают преимущественную роль метаморфизма (Добрецов, Татаринов, 1983). Данное исследование направлено на изучение вещественного состава нефрита месторождения Нырдовоменшор в целях выяснения особенностей его происхождения.

МЕСТОРОЖДЕНИЕ НЫРДВОМЕНШОР

Месторождение Нырдовоменшор находится в экзоконтакте гипербазитового массива Рай-Из на Полярном Урале в бассейне верхнего и среднего течения руч. Нырдовомен-Шор в 56 км к северо-западу от г. Лабытнанги в Приуральском районе Ямало-Ненецкого автономного округа.

Нефрит найден в 1974 г. геологами СПО “Северкварцсамоцветы”. В 1980–1981 гг. добыто 21.8 т поделочного нефрита 1-го сорта из аллювиальных россыпей. В 2014 г. был создан природный парк “Полярно-Уральский”, куда вошла территория Нырдовоменшорского участка месторождения. В 2021 г. ООО “Салехардское горнорудное предприятие” получило лицензию на участок Рай-изский.

Месторождение приурочено к зоне северного тектонического экзоконтакта по Главному Уральскому разлому ультраосновного массива Рай-Из с метаморфическими и интрузивными породами Харбейского блока среднего–позднего протерозоя и метаморфизованными осадочно-вулканогенными породами Лемвинской структурно-фациальной зоны палеозойского возраста (рис. 1). Массив Рай-Из сложен в основном гарцбургитами, дунитами и серпентинитами по ним (Вахрушева и др., 2017). Палеозойские осадочно-вулканогенные образования представлены глинисто-кремнистыми и углисто-кремнистыми сланцами с прослоями метаэффузивов основного состава. Контакт массива Рай-Из по

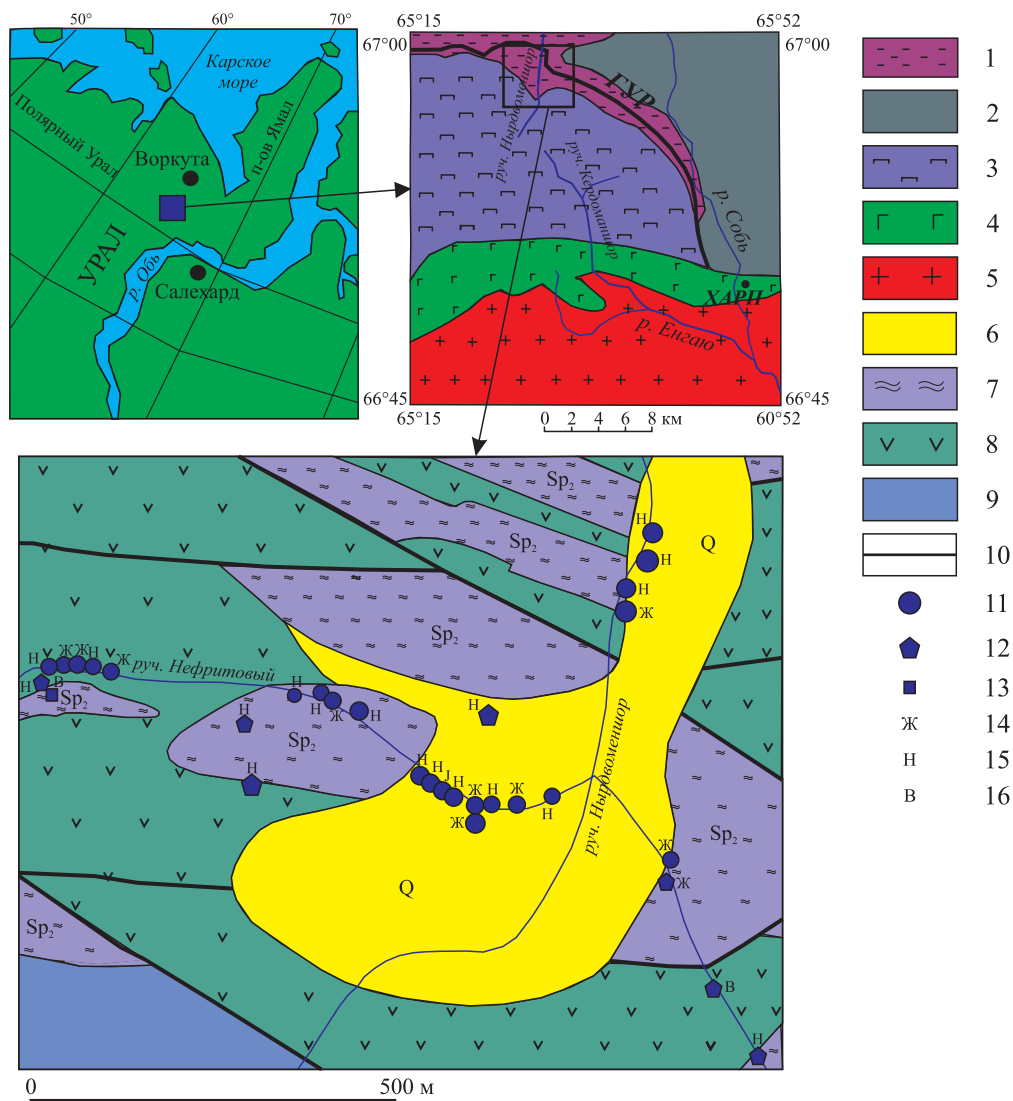


Рис. 1. Схема месторождения Нырдовоменшор.

На правом фрагменте показана восточная часть массива Рай-Из, по (Сычев, Куликова, 2012).

1 – формации палеозойской пассивной окраины Восточно-Европейского континента; 2 – докембрийские метаморфические образования Харбейского блока; 3 – райизско-войкарский дунит-гарцбургитовый комплекс; 4 – кэршорский дунит-верлит-клинопироксенит-габбровый комплекс; 5 – девонские островодужные гранитоиды собского и янаслорского комплексов; 6 – четвертичные осадочные отложения; 7 – серпентиниты; 8 – глинисто-кремнистые, углисто-кремнистые сланцы, основные метаэффузивы; 9 – дуниты, гарцбургиты; 10 – разрывные нарушения; 11 – поделочный камень в аллювии; 12 – поделочный камень в элювии и делювии; 13 – поделочный камень в коренном залегании; 14 – жадеит; 15 – нефрит; 16 – родингит.

Fig. 1. Scheme of the Nyrdvomenshor deposit.

The right fragment shows the eastern part of the Rai-Iz massif (Sychev, Kulikova, 2012).

1 – formations of the Paleozoic passive margin of the East European continent; 2 – Precambrian metamorphic formations of the Harbey block; 3 – Rayiz-Voikar dunite-harzburgite complex; 4 – Kershore dunite-wehrlite-clinopyroxenite-gabbro complex; 5 – Devonian island-arc granitoids of the Sob and Yanaslor complexes; 6 – Quaternary sedimentary deposits; 7 – serpentinites; 8 – argillaceous-siliceous, carbonaceous-siliceous shales, basic meta-effusives; 9 – dunites, harzburgites; 10 – faults; 11 – ornamental stone in alluvium; 12 – ornamental stone in eluvium and deluvium; 13 – ornamental stone in bedrock; 14 – jadeite; 15 – nephrite; 16 – rodingite.

Главному Уральскому разлому представляет собой зону полимиктового меланжа с развитием диопсидитов, родингитов, плагиоклазитов, альбит-жадеитов, нефритов. Распространены элювиально-

делювиальные, флювиогляциальные и аллювиальные отложения.

Проявления нефрита известны в коренном залегании, развалах и россыпях (рис. 2) в пределах

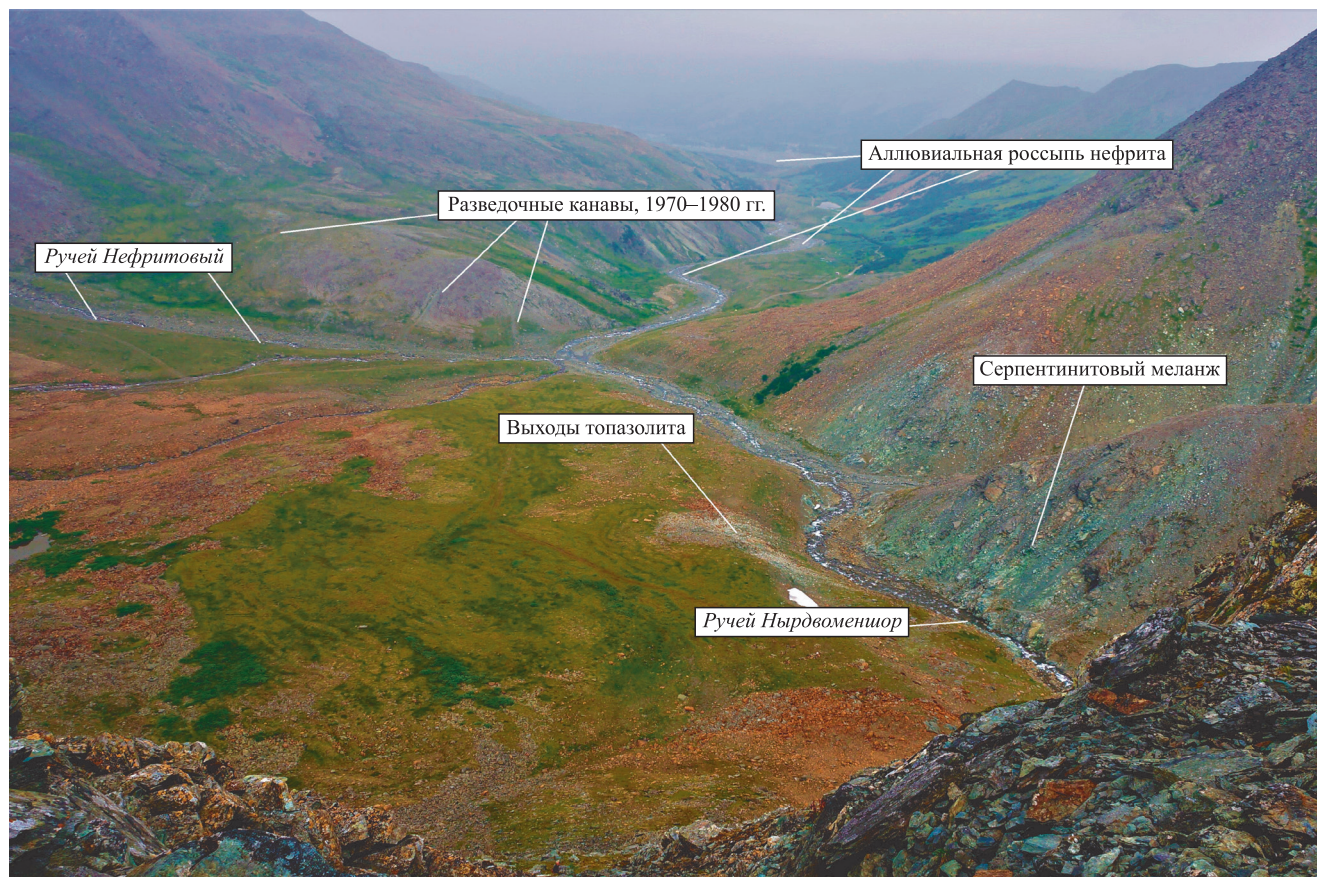


Рис. 2. Месторождение Нырдовоменишор.

Fig. 2. The Nyrdivomenshor deposit.

серпентинитового меланжа (рис. 3), в приконтактных зонах апогаббровых тел. В коренном залегании нефрит образует более 300 линзообразных жил протяженностью 1–60 м, мощностью от нескольких см до 3 м. Выделено пять основных типов локализации нефрита: жилы в серпентинитах, на контакте серпентинитов с метаэффузивами, метаэффузивах, на контакте родингитов по габброидам с серпентинитами, в родингитах (Сутурин и др., 2015). Эрозия большинства нефритовых жил дала основную массу глыбово-валунного материала, составляющего промышленное ледниково-аллювиальное россыпное месторождение – основной объект добычи нефрита. В процессе транспортировки валунов произошло естественное улучшение качества нефрита за счет истирания тальк-тремолитовой рубашки (Сутурин и др., 2015). Аллювиальная россыпь нефрита приурочена к русловой и пойменной частям руч. Нырдовоменишор и его притоков – ручьев Нефритовый и Образцовый. Ширина россыпи 20–60 м, протяженность до 4.5 км. Размер валунов нефрита 0.1–2.9 м (рис. 4). Средняя частота встречаемости – 1 валун на 680–700 м².

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Изучено восемь полированных пластин, предположительно, нефрита из аллювиального материала Нырдовоменишорского и Райизского участков месторождения Нырдовоменишор. В качестве дополнительного материала исследовались угловатый образец родингита и полированная пластина жадеита.

Визуальное петрографическое и минералогическое изучение проводилось при естественном освещении, применялась фотофиксация. Декоративные свойства (окраска, оттенок, рисунок, наличие каемок, степень шероховатости) определялись при помощи бинокулярного микроскопа МБС-10 и спецфонарика СУЗ-В05. Структурные особенности, акцессорные минералы и их агрегаты изучены в аншлифах.

Химический состав пород определен рентгено-спектральным флуоресцентным методом на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 (SHIMADZU, Япония) в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) по методике Н.П. Горбуновой с соавторами (2015), аналитики Н.П. Горбунова, Л.А. Татарина, И.А. Желунцын, А.А. Некрасова.



Рис. 3. Глыба нефрита в серпентинитовом меланже.

Fig. 3. A block of nephrite in serpentinite melange.



Рис. 4. Аллювиальная глыба нефрита.

Fig. 4. Alluvial block of nephrite.

Разложение проб и анализ содержания элементов-примесей проводились с помощью ICP-MS-анализа в ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН), аналитик Д.В. Киселева, на квадрупольном ИСП масс-спектрометре NexION300S (Perkin Elmer, США). Микроволновое разложение проб осуществлялось смесью кислот $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ с использованием системы Berghof Speedwave MWS 3+. Типичные операционные условия масс-спектрометра: мощность радиочастотного генератора – 1300 Вт, материал конусов интерфейса – платина. Все измерения проводились в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых. Для построения градуировочных зависимостей применялись сертифицированные в соответствии ISO 9001 мультиэлементные стандартные растворы (Perkin Elmer Instruments). Для контроля правильности и точности определения микроэлементного состава использованы сертифицированные образцы базальта BCR-2 и андезита AGV-2 (USGS). Полученные концентрации редких, рассеянных и редкоземельных элементов удовлетворительно согласуются с аттестованными величинами с допустимым отклонением в пределах 15%. Погрешности определения элементов составили, отн. %: 24 (Cr, Ni, Co, Cu, V, Ba, Sr), 30 (Rb), 41 (PЗЭ), 50 (Zr), 60 (Y, Hf, Ta, Nb, Th, U).

Минеральный состав изучен на растровом электронном микроскопе LEO-1430VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания) в ЦКП “Геоспект” (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ), аналитик Е.А. Хромова. Условия исследования: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.3–0.4 нА, размер зонда менее 0.1 мкм, время измерения 50 с (живое время), ошибка анализа на сумму достигает 2–4 мас. % в зависимости от

качества поверхности образца и особенностей его состава. Содержание трехвалентного железа вычислено по стехиометрии. Использовались анализы, отклоняющиеся от идеальной суммы не более чем на 2%.

Измерения изотопного состава кислорода выполнялись на газовом масс-спектрометре FINNIGAN MAT 253 в ЦКП “Геоспект” (ГИН СО РАН, г. Улан-Удэ), аналитик В.Ф. Посохов, с использованием двойной системы напуска в классическом варианте (стандарт – образец). Для определения величин $\delta^{18}\text{O}$ образцы готовились с использованием метода лазерного фторирования на опции “лазерная абляция с экстракцией кислорода из силикатов” в присутствии реагента BrF_5 по методу (Sharp, 1990). Расчеты проводились относительно рабочего стандарта O_2 , калиброванного в шкале V-SMOW посредством регулярных измерений кислорода в международных стандартах NBS-28 (кварц) и NBS-30 (биотит). Правильность полученных значений контролировалась регулярными измерениями собственного внутреннего стандарта ГИ-1 (кварц) и лабораторного ИГЕМ РАН Polaris (кварц). Погрешность полученных значений $\delta^{18}\text{O}$ находилась на уровне $(1\sigma) \pm 0.2\text{‰}$.

СОСТАВ ДИОПСИДИТА И РОДИНГИТА

Два образца – 162 и 3/12 (рис. 5) – представлены диопсидитами, “каркаро” (Киевленко, 2000). Образец 162 серовато-белый с зеленоватыми прожилками уваровита, с черными зернами хромита, обр. 3/21 неоднородного светло-зеленого цвета из-за неравномерного распределения тремолита и хлорита. В составе диопсидита преобладает тонкозернистый диопсид (табл. 1), характерны облакоподобные обособления хлорита, прожилки хло-



Рис. 5. Образцы диопсидита.

а – 162, б – 3/21.

Fig. 5. Diopside samples.

а – 162, б – 3/21.

Таблица 1. Химический состав силикатов диопсидитов, мас. %

Table 1. Chemical composition of diopside silicates, wt %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
Диопсид. Обр. 3/21										
55.84	0	0	0.55	2.89	0	0	15.95	24.53	0.43	100.20
55.86	0	0	0	4.43	0	0.48	17.76	20.85	0	99.37
55.37	0	0	0.63	2.92	0.10	0	16.60	24.84	0.40	100.85
55.43	0	0.96	0.55	3.60	0	0	15.77	23.56	0.42	100.30
55.41	0	0.59	0.53	4.15	0	0	15.99	24.46	0	101.12
57.44	0	0	0	3.77	0	0	17.96	22.78	0	101.95
Диопсид. Обр. 162										
55.39	0	0.62	0	2.57	0	0	16.90	24.95	0	100.43
54.72	0	0.55	0	2.95	0	0	16.58	24.21	0	99.01
55.05	0	0.53	0	2.38	0	0	16.83	24.79	0	99.58
54.85	0.35	1.70	0	2.69	0	0	15.32	23.74	1.04	99.70
53.42	0	0	0	12.43	0	0.68	11.67	22.30	0	100.51
52.86	0	0.42	0	9.19	0	0.58	11.96	23.94	0	98.94
54.17	0	0	0	2.32	0	0	17.66	24.15	0	98.29
54.36	0	0.81	0	2.59	0	0	16.23	24.12	0.43	98.55
Гранат. Обр. 3/21										
36.26	1.27	0	6.23	1.90	20.27	0	0.40	32.70	0	99.02
37.91	2.07	8.31	14.66	2.68	0	0.43	0	33.45	0	99.51
37.44	2.00	4.82	14.81	0.90	2.83	0.58	3.42	31.43	0	98.23
35.62	3.12	4.76	16.81	0.93	3.15	0	0.45	34.08	0	98.93
35.73	3.04	3.57	19.04	3.30	0.36	0	0.46	33.25	0	98.76
36.67	3.05	7.86	17.41	4.35	0.14	0	0	32.00	0	101.45
36.51	3.02	6.88	16.31	2.82	0.35	0	0	33.06	0	98.96
Гранат. Обр. 162										
34.53	1.28	8.86	19.09	0	4.55	0	0.73	29.58	0	98.62
36.33	1.02	10.68	14.09	0	1.21	0.54	0.38	33.82	0	98.07
34.85	0.53	9.54	19.83	1.21	2.94	0	0.63	31.08	0	100.62
35.86	0.90	10.37	14.03	0	2.16	0.46	2.27	32.06	0	98.12
Тремолит. Обр. 3/21										
58.08	0	0	0	4.05	—	0	21.72	13.10	0	96.96
57.08	0	0	0	4.22	—	0	21.33	12.80	0	95.43
58.85	0	0.40	0	4.43	—	0	22.07	12.41	0.66	98.82
55.49	0.38	3.95	0	4.28	—	0.56	11.92	18.19	3.79	98.57
Хлорит. Обр. 162										
33.29	0	14.72	0.64	6.64	—	0	28.89	0.27	0	84.44
34.38	0	6.97	4.90	7.09	—	0	31.77	0.99	0	86.10
Хлорит. Обр. 3/21										
32.86	0	15.17	0.83	9.16	—	0	28.31	0.57	0	86.91
Титанит. Обр. 3/21										
32.08	38.60	0.74	0	0	—	0	27.49	0	0	98.91
32.41	39.45	0.59	0	0.58	—	0	27.76	0	0	100.79

рита с зернами хромита и уваровита (один анализ соответствует андрадиту), мелкие идиоморфные и ксеноморфные зерна хизлевудита; в обр. 162 он, по данным шести анализов, не содержит примесей, в обр. 3/12, по данным трех анализов, содержание железа 0.67–2.22. Зерна хромита (табл. 2) секутся жилками хлорита. Уваровит (см. табл. 1) корродирует и обрастает хромит. Тремолит (см. табл. 1), пентландит с примесью кобальта, стибнит с примесью железа в сростании с хизлевудитом, титанит (см. табл. 1) с включением ильменита (см. табл. 2) в небольшом количестве появляются

ся в обр. 3/21, причем тремолит выполняет трещины в хромите.

Родингит светло-зеленого с желтоватым оттенком на месторождении традиционно называется “калифорнитом”, т. е. калифорнийским жадом, так называют тонкозернистый агрегат везувиана. Но в результате анализа образца оказалось, что он состоит из гидрогроссуляра (табл. 3), т. е. должен быть отнесен к трансвальскому жадю – тонкозернистому агрегату граната. В подчиненном количестве отмечаются везувиан и хлорит, образующие мало-мощные прожилки и облакоподобные обособле-

Таблица 2. Химический состав оксидов диопсидитов, мас. %**Table 2.** Chemical composition of diopsidite oxides, wt %

TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	NiO	ZnO	V ₂ O ₃	Сумма
Хромит. Обр. 3/21										
0	12.81	58.75	15.44	1.40	0	12.42	0	0	0.32	101.15
Хромит. Обр. 162										
0.42	12.17	43.92	29.56	7.09	1.08	2.28	1.70	0.34	0	98.56
0	28.38	40.56	12.82	3.06	0	15.55	0	0	0	100.38
0	28.06	39.07	12.49	3.55	0	15.34	0	0	0	98.50
0	28.40	40.03	13.17	3.06	0	15.22	0	0	0	99.89
0	12.45	48.64	25.93	4.39	0.92	3.27	3.21	0	0	98.82
0	20.42	44.69	28.79	2.72	0.67	2.39	1.69	0	0	101.39
Ильменит. Обр. 3/21										
51.28	0	0	43.30	—	3.67	0	0	0	0	98.24

Таблица 3. Химический состав минералов родингита, мас. %**Table 3.** Chemical composition of rodingite minerals, wt %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Сумма
Гроссуляр						
36.22	21.48	0	0.38	0	37.01	95.10
36.82	21.99	0	0.36	0	37.82	96.99
37.40	21.26	0	0	0	37.09	95.74
34.00	19.78	0	0.74	0	36.17	90.69
37.35	22.20	0	0	0	38.13	97.68
Везувиан						
34.06	16.25	3.04	—	2.16	35.64	91.14
36.24	16.16	2.80	—	2.65	36.28	94.13
34.34	16.33	2.82	—	2.40	34.24	90.12
35.71	16.67	2.80	—	2.32	36.13	93.62
Хлорит						
28.69	21.41	6.30	—	27.59	0	83.99
28.00	20.43	11.31	—	24.63	0	84.36
26.44	20.27	16.52	—	21.23	0	84.46
24.62	25.32	10.79	—	22.44	0	83.17
31.13	18.31	2.97	—	31.54	0	83.95

ния. Судя по химическому анализу другого образца (табл. 4), на месторождении также есть везувианит, т. е. калифорнийский жад.

СВОЙСТВА И СОСТАВ НЕФРИТА

Окраска нефрита преимущественно неоднородная, реже однородная (рис. 6), струйчатая, серовато-зеленая, вплоть до оливково-зеленой, темная серовато-зеленая, часто с пятнами, хлопьями более светлого серовато-зеленого цвета до 3 мм в поперечнике. Характерны тонкие редкие зерна рудных минералов. В темных разностях равномерно распределены зерна рудного минерала размером до 2 мм, составляющие до 3% площади образца. В обр. 2/21 на всей поверхности многочисленны визуальными различимые игольчатые кристаллы тремолита. Отмечены матовые корочки выветривания более светлого серовато-зеленого цвета мощностью до 0.5 см. Просвечи-

ваемость у темных разновидностей до 0.2 см, у светлых – до 0.5 см.

Наблюдается интенсивная трещиноватость, у обр. 2/21 она доходит до расщепленности. Полировку нефрит принимает плохо, с интенсивной шагренью, щербинами. Реже проявлена зеркальная полировка, но с щербинами либо шагренью, струйчатым рисунком и трещинами. Часто полировка неоднородная: участки развития посторонних минералов практически не принимают полировки, остаются матовыми.

Изучен минеральный состав нефрита. В составе нефрита преобладает тремолит (табл. 5), от тонковолокнистого до игольчатого. Диопсид (табл. 6) образует реликтовые зерна (рис. 7е). Омфацил (см. табл. 6, рис. 7а) обрастает зерна хромита и уваровита (табл. 7).

Хлорит (табл. 8) слагает отдельные облаковидные изометричные, до удлиненных, участки, сечет и обрастает хромит (см. рис. 7б, в), реже образует

Таблица 4. Химический состав пород месторождения Нырдовоменшор (основные компоненты – в мас. %, микропримеси – в г/т)

Table 4. Chemical composition of the rocks of the Nyrdivomenshor deposit (main components in wt %, trace elements in ppm)

Компонент	Нефрит			Диопсидит	Родингит
SiO ₂	58.17	58.44	56.35	52.83	33.70
TiO ₂	0.03	0.03	0.04	0.08	0.05
Al ₂ O ₃	0.33	0.28	0.66	0.40	19.48
Fe ₂ O ₃ общ	5.07	4.87	5.88	8.13	5.19
MnO	0.10	0.11	0.11	0.11	0.04
MgO	21.70	21.68	21.49	16.42	10.91
CaO	12.57	12.06	13.04	21.40	28.80
Na ₂ O	0.15	0.48	0.27	0.08	0.07
K ₂ O	0.06	0.19	0.11	0.04	0.03
P ₂ O ₅	0	0.02	0.03	0.09	0
S	0.03	0.03	0.03	0.04	0
Cr	0.02	0.03	0.08	0.01	0.01
П.п.п.	1.87	2.03	2.36	0.57	1.78
Сумма	100.09	100.26	100.42	100.20	100.08
Li	0.5	0.5	1.5	1	14
Be	0.11	0.2	0.23	0.25	0.013
Sc	2.8	3.7	6	5	12
Ti	40	40	60	210	110
V	15	15	16	21	26
Cr	400	440	700	380	70
Mn	340	400	380	380	170
Co	21	24	24	18	14
Ni	400	400	400	200	60
Cu	4	4	9	11.5	4
Zn	14	15	20	9	6
Ga	0.4	0.4	0.8	0.5	3
Ge	0.44	0.39	0.27	0.6	0.34
As	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Se	0.17	0.2	0.24	0.35	0.45
Rb	0.5	0.21	0.19	0.27	0.33
Sr	33	29	50	40	27
Y	0.17	0.3	0.6	2	0.8
Zr	0.19	0.16	0.4	6	0.8
Nb	0.26	0.19	0.16	0.4	0.08
Mo	0.29	0.28	0.28	0.6	0.29
Ag	0.0117	0.0111	0.0072	0.019	0.008
Cd	0.025	0.03	0.07	0.03	0.04
Sn	0.24	0.16	0.2	0.32	0.21
Sb	0.07	0.07	0.08	0.4	0.09
Te	<0.01	0.019	<0.01	0.017	<0.01
Cs	0.04	0.012	0.027	0.02	0.08
Ba	5.4	4.8	4.9	5.1	4.7
La	0.05	0.07	0.13	1.2	0.09
Ce	0.14	0.16	0.24	2.3	0.18
Pr	0.019	0.024	0.033	0.31	0.027
Nd	0.078	0.11	0.16	1.2	0.13
Sm	0.022	0.036	0.044	0.3	0.049
Eu	0.043	0.02	0.019	0.09	0.049
Gd	0.027	0.046	0.063	0.38	0.087
Tb	0.005	0.007	0.013	0.06	0.019
Dy	0.028	0.038	0.08	0.38	0.15
Ho	0.006	0.007	0.018	0.08	0.035
Er	0.017	0.021	0.059	0.24	0.11

Таблица 4. Окончание

Table 4. Ending

Компонент	Нефрит			Диопсидит	Родингит
Tm	0.0028	0.0031	0.009	0.035	0.016
Yb	0.019	0.026	0.07	0.22	0.12
Lu	0.003	0.005	0.01	0.04	0.019
Hf	0.1	0.024	0.023	0.21	0.04
Ta	0.13	0.05	0.037	0.11	0.045
W	0.3	0.26	0.4	0.8	3
Tl	0.004	0.003	0.005	0.0025	0.0027
Pb	0.19	0.3	0.6	0.8	0.6
Bi	0.0142	0.0051	0.0033	0.019	0.0039
Th	0.08	0.018	0.011	0.3	0.018
U	0.014	0.013	0.031	0.16	0.011

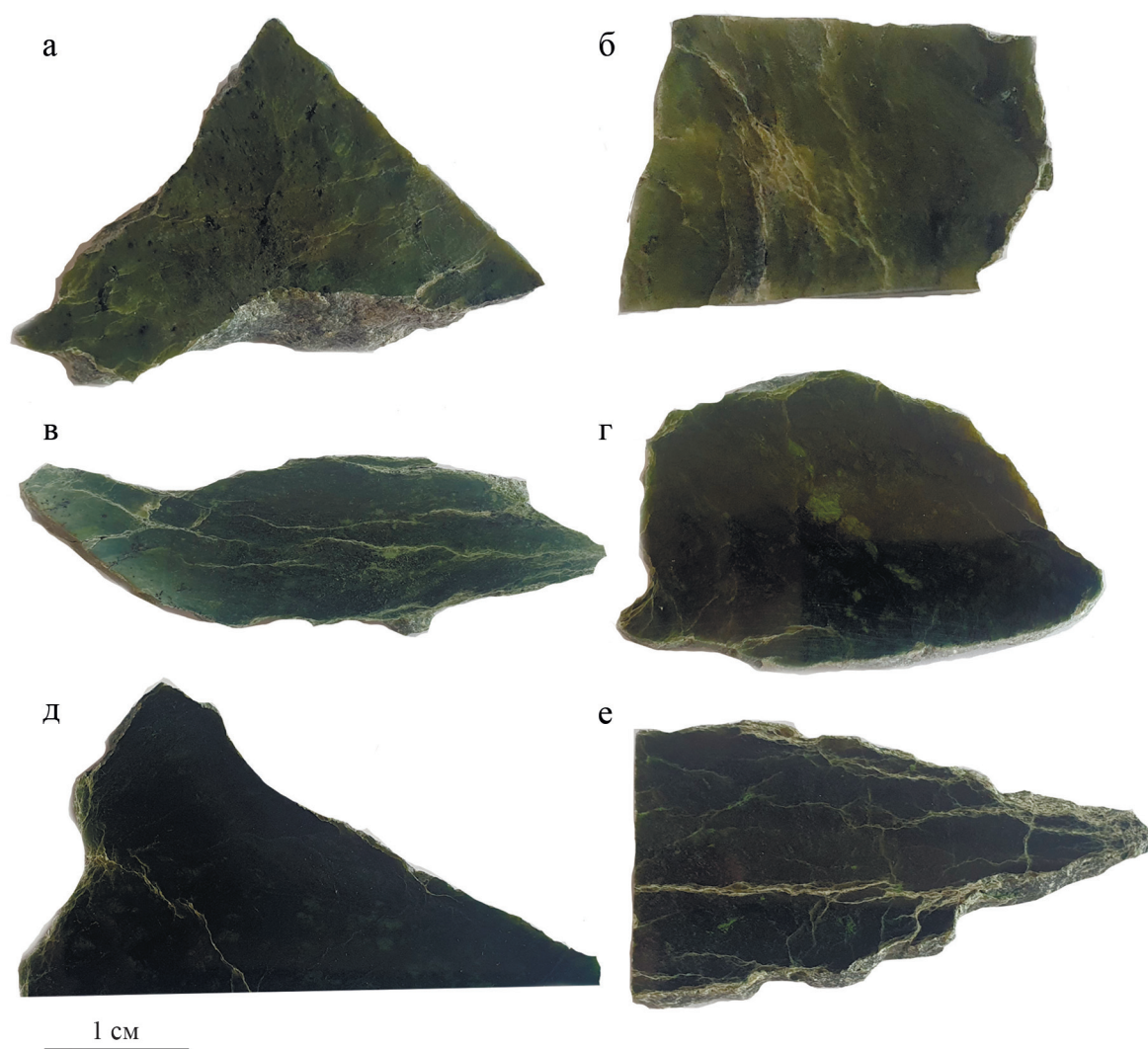


Рис. 6. Образцы нефрита.

а – 558, б – 61-2, в – 2/21, г – 1/21, д – 510-1, е – 557-1.

Fig. 6. Samples of nephrite.

а – 558, б – 61-2, в – 2/21, г – 1/21, д – 510-1, е – 557-1.

Таблица 5. Химический состав тремолита нефрита, мас. %

Table 5. Chemical composition of nephrite tremolite, wt %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	F	Сумма
Обр. 1/21											
57.20	0	0.51	4.27	0	20.18	12.56	0	0.41	0.40	0	95.54
57.81	0	0	4.05	0	21.97	13.38	0	0	0	0	97.21
57.70	0	0	4.26	0	21.43	13.45	0	0	0	0	96.83
59.41	0	0.66	3.89	0	22.50	12.97	0	0	0	0	99.43
Обр. 2/21											
58.55	0	0	3.34	0	22.20	13.18	0.36	0.24	0	0	97.89
59.28	0	0	3.89	0	23.00	13.07	0	0	0	0	99.24
59.99	0	0	3.42	0	23.45	12.44	0.61	0	0	0	99.90
56.65	0	0	3.80	0	21.49	12.28	0	0	0	1.48	95.70
57.10	0	0	3.89	0	21.76	12.41	0	0.20	0	0	95.36
59.32	0	0.38	3.96	0	22.32	12.72	0.43	0.35	0	0	99.48
Обр. 61-2											
58.64	0	0	4.79	0	22.77	12.56	0	0	0	0	98.76
58.15	0	0	4.44	0	22.15	12.34	0	0	0	0	97.08
59.26	0	0	3.87	0	22.67	12.73	0	0	0	0	98.53
58.58	0	0	4.27	0	21.79	12.52	0	0	0	0	97.16
58.70	0	0	4.26	0	22.27	12.97	0	0	0	0	98.20
57.87	0	0	4.80	0	22.11	12.87	0	0	0	0	97.65
58.08	0	0	3.60	0	22.49	13.03	0	0	0	0	97.20
Обр. 510-1											
59.07	0	0.42	4.13	0	22.25	12.23	0.49	0.51	0	0	99.09
57.98	0.35	0	4.37	0	21.56	11.75	0.85	0.48	0	0	97.34
57.89	0	0	4.46	0	22.42	12.12	0.62	0.47	0	0	97.98
56.67	0	0.59	4.07	0	20.80	11.75	0.80	0.42	0	0	95.09
57.23	0	0	4.58	0	21.67	12.47	0.53	0.47	0	0	96.94
57.19	0	0	4.31	0	21.62	12.72	0	0	0	0	95.84
57.21	0	0	4.58	0.37	21.21	12.56	0.47	0	0	0	96.41
Обр. 557-1											
58.90	0	0	3.56	0	22.64	13.75	0	0	0	0	98.85
59.17	0	0	3.56	0	22.54	13.01	0	0	0	0	98.29
57.10	0	0	3.05	0	22.29	12.77	0	0	0	0	95.21
59.54	0	0	2.98	0	22.45	12.86	0	0	0	0	97.84
56.41	0	0.43	3.90	0.35	22.10	12.59	0	0	0.17	0	95.96
59.52	0	0	3.80	0	21.96	12.58	0.74	0	0	0	98.59
59.09	0	0.43	3.09	0.32	22.37	12.91	0.63	0.18	0	0	99.03
56.99	0	0	3.54	0	22.50	12.47	0	0	0	0	95.50
Обр. 558											
57.61	0	0	3.51	0	21.43	12.91	0	0	0	0	95.46
57.91	0	0	3.59	0.30	22.83	12.44	0	0	0	0	97.07
57.61	0	0	3.27	0	21.82	12.70	0	0	0	0	95.41

прожилки с зернами хромита и пентландита. Хлорит, секущий или обрастающий хромит, содержит больше хрома и магния.

Зерна хромита (табл. 9) редко идиоморфные и однородные, чаще раздробленные, с увеличенным содержания хрома и железа (см. рис. 7б) либо только железа (см. рис. 7в) к периферии, хлорит выполняет трещины и обрастает хромит. В хромите отмечаются повышенные содержания марганца и цинка. Хромит иногда по периферии или пят-

нами по всему зерну замещается уваровитом (см. рис. 7д).

Уваровит в основной массе образует идиоморфные отдельные зерна, иногда футлярные (см. рис. 7е), замещает хромит, реже встречаются ксеноморфные вытянутые выделения (рис. 7ж). Уваровит, образующий самостоятельные выделения, отличается от уваровита, замещающего хромит, тем, что содержит больше титана, железа, особенно трехвалентного (иногда до промежуточного сос-

Таблица 6. Химический состав клинопироксена нефрита, мас. %

Table 6. Chemical composition of nephrite clinopyroxene, wt %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
Диопсид. Обр. 2/21										
55.24	0	0	0.88	2.28	0.57	0	16.63	24.98	0.46	101.03
53.98	0	0	0.83	2.77	0	0	15.95	24.16	0.58	98.26
54.74	0.30	0	0	3.49	0	0.37	17.28	25.27	0	101.45
54.84	0	0	0.82	0.98	2.13	0.37	17.44	24.91	0.50	102.00
Омфациит и диопсид. Обр. 557-1										
56.31	0	5.48	3.17	2.64	2.10	0	10.30	15.43	5.73	101.16
53.07	0	6.59	10.11	4.13	0	0	5.99	12.20	6.31	98.41
55.19	0	5.95	2.59	4.85	0	0.62	9.50	16.19	4.68	99.57
55.24	0	0.91	1.77	3.14	0	0.46	14.87	22.04	1.36	99.79
54.70	0	5.20	5.13	2.87	1.31	0.48	9.63	14.44	5.69	99.45
54.15	0	3.44	2.59	4.99	0	0.83	10.96	18.23	3.38	98.57
52.28	0	0.76	8.05	6.03	0	2.47	8.14	16.86	3.49	98.08
54.92	0	4.76	5.16	1.49	3.47	0.35	9.70	14.02	6.16	100.03
55.22	0	2.42	0.70	2.79	0.91	0.48	14.33	21.97	1.95	100.77
54.57	0	0.66	0.88	1.90	1.48	0.50	16.12	23.21	0.94	100.27
55.45	0	4.16	2.86	0.61	4.04	0.48	11.89	17.87	4.56	101.92
55.56	0	2.61	5.48	3.47	0	0.37	12.04	15.61	4.43	99.58
56.11	0	5.10	3.51	2.30	2.02	0	10.89	16.73	5.16	101.84

тава между уваровитом и андрадитом), магния и ванадия, меньше алюминия, марганца и хрома.

С хромит-уваровитовыми зернами ассоциируют редкие барит (SrO – 1.48 мас. %), миллерит (Co – 3.50 мас. %), фалкондоит, Fe-доминантный минерал из группы шуйскита (см. табл. 8, рис. 7з, и). Пентландит образует ксеноморфные удлиненные деформированные и раздробленные зерна, содержащие 2.29–3.22 мас. % Co (восемь анализов).

Изучен изотопный состав кислорода пород Нырдовоменшорского месторождения (табл. 10). Изотопный состав диопсидитов – 6.8 и 7.3‰ $\delta^{18}\text{O}$. Еще ниже он у гидрогранатового родингита – 6.6‰ $\delta^{18}\text{O}$. Нефриты, по данным шести анализов, обладают более тяжелым изотопным составом – 8.2–9.7‰ $\delta^{18}\text{O}$. Изотопный состав жадеита близок к нефриту – 8.8‰ $\delta^{18}\text{O}$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Нефрит Нырдовоменшорского месторождения характеризуется неоднородной непривлекательной окраской, трещиноватостью, вплоть до рассланцованности, низкой просвечиваемостью. Поэтому по своим качественным характеристикам он не соответствует кондиционному ювелирному или поделочному нефриту (Технические условия..., 1990).

Минеральный состав нефрита Нырдовоменшора специфичен. Такие минералы, как омфациит, барит, миллерит, фалкондоит, ранее в апосерпентинитовом нефрите не отмечались. Fe-доминантный шуйскит ранее вообще не был описан. Еще больший интерес

представляет уваровит. Он образует визуально различные выделения, встречается во всех образцах в большом количестве, формируя самостоятельные зерна и замещающая хромит.

Ранее уваровит описан в нефрите месторождения Фентиен на Тайване (Wan, Yeh, 1984). Но опубликованные результаты анализа граната соответствуют хромистомуgrossуляру (в среднем 11.6 мас. % Cr₂O₃, максимальное содержание 12.86 мас. %, более высокие результаты анализа ядра кристалла отвечают смеси хромистого grossуляра и хромита). Уваровит был упомянут как минерал нефрита Нырдовоменшора и месторождений Британской Колумбии, Канада, без приведения результатов анализов (Сутурин и др., 2015).

Гранат состава grossуляр-уваровит отмечен в нефрите месторождения Наславице в Польше (Gil et al., 2000) и Баженковского месторождения хризотил-асбеста (Kislov et al., 2021). Пока единственная достоверная находка обильного низкоглиноземистого уваровита в апосерпентинитовом нефрите зафиксирована в месторождении Манас в Северном Тянь-Шане на севере Синцзян-Уйгурского автономного округа Китая (Wang, Shi, 2021).

Апосерпентинитовая природа нефрита уточнена с помощью химического состава. Считается, что у апосерпентинитового нефрита значение $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$ обычно более 0.06, тогда как у аподоломитового нефрита менее 0.06 (Siqin et al., 2012). У нефрита Нырдовоменшора значение $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}/(\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}})$ равно 0.19–0.21 (см. табл. 4).

Содержание Cr, Ni, Co также различается в апосерпентинитовом и аподоломитовом нефрите

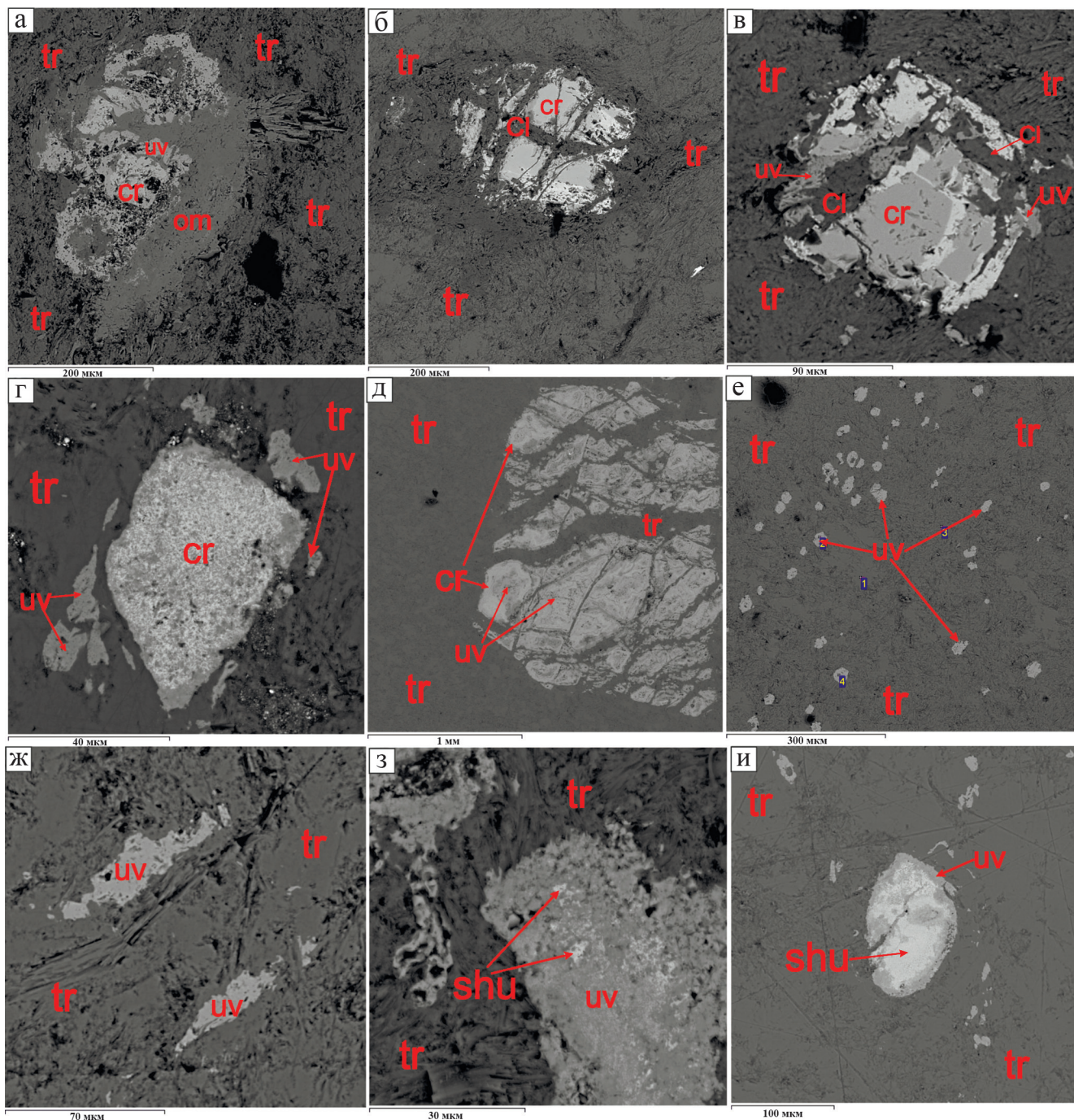


Рис. 7. Минеральный состав нефрита.

а – в тремолите хромит корродируется уваровитом, их обрастает омфациит, обр. 557-1; б – хромит с хромисто-железистыми каемками, прожилками и обрастанием хлорита в тремолите, обр. 61-2; в – хромит с каемками железистого хромита замещается уваровитом, обрастает хлоритом, вокруг тремолит, обр. 558; г – хромит пятнами замещается уваровитом, отдельные зерна уваровита среди тремолита, обр. 2-21; д – уваровит-хромитовое зерно, причем хромит по периферии, в тремолите зерна диопсида, обр. 1-21; е – футлярные кристаллы уваровита в тремолите, обр. 510-1; ж – удлиненные зерна уваровита в тремолите, обр. 557-1; з – хромит-“шуйскит”-уваровитовое (уваровит темнее “шуйскита”) зерно в тремолите, обр. 1-21; и – “шуйскит”-уваровитовое зерно в тремолите, уваровит по периферии, обр. 510-1. *Cl* – хлорит, *cr* – хромит, *dp* – диопсид, *om* – омфациит, *tr* – тремолит, *shu* – шуйскит, *uv* – уваровит.

Fig. 7. Mineral composition of nephrite.

a – in tremolite, chromite is corroded by uvarovite, they are overgrown with omphacite, sample 557-1; б – chromite with chrome-iron rims, veinlets and chlorite fouling in tremolite, sample 61-2; в – chromite with rims of ferruginous chromite is replaced by uvarovite, overgrown with chlorite, around tremolite, sample 558; г – chromite is replaced by spots with uvarovite, individual grains

of uvarovite among tremolite, sample 2-21; д – uvarovite-chromite grain, with chromite on the periphery, in tremolite of diopside grain, sample 1-21; е – case crystals of uvarovite in tremolite, sample 510-1; ж – elongated grains of uvarovite in tremolite, sample 557-1; з – chromite-“shuiskite”-uvarovite (uvarovite is darker than “shuiskite”) grain in tremolite, sample 1-21; и – “shuiskite”-uvarovite grain in tremolite, uvarovite on the periphery, sample 510-1. *Cl* – chlorite, *cr* – chromite, *dp* – diopside, *om* – omphacite, *tr* – tremolite, *shu* – shuiskite, *uv* – uvarovite.

Таблица 7. Химический состав уваровита нефрита, мас. %

Table 7. Chemical composition of nephrite uvarovite, wt %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	V ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Сумма
Обр. 1/21											
34.66	0	7.88	18.69	0	3.86	1.28	0	32.01	0	0	98.38
37.61	0	9.31	16.06	0.63	2.08	1.03	0	34.73	0	0	101.47
36.82*	2.48	0.43	18.33	1.31	6.28	0.50	1.92	32.01	1.13	0	101.23
36.39*	2.53	0.74	18.20	2.00	6.28	0	1.33	32.34	1.26	0.61	101.68
35.30	1.52	2.81	21.22	1.71	4.08	0.74	0	32.10	0.40	0	99.87
Обр. 2/21											
36.75*	0.55	2.47	12.32	0	14.48	0	2.72	31.27	0	0	100.58
34.98	0.42	3.06	22.01	2.05	7.90	0.68	0	30.80	0	0	101.90
37.33*	0.63	2.42	12.80	0.84	13.11	0	1.71	32.25	0	0	101.11
35.90	0.50	1.64	17.10	2.90	8.10	0	0.91	31.32	0.53	0	98.90
33.93	0	4.67	21.96	0	8.91	0.54	0	31.43	0	0	101.43
Обр. 510-1											
35.88*	0.32	5.35	19.47	0.68	4.04	0.77	0	32.56	0.46	0	99.53
35.92	0	4.42	21.44	0.15	4.28	0.96	0.40	32.10	0	0	99.66
36.67*	0.37	4.52	16.82	1.15	5.24	0.80	0	32.95	0	0	98.52
Обр. 557-1											
36.90	1.13	4.76	21.84	1.41	0.81	0.81	0	33.50	0	0	101.16
37.61	0.53	5.46	18.17	1.56	2.35	0.85	1.06	32.11	0	0	99.70
37.20	0.87	4.59	18.56	1.48	2.78	0.80	0.85	32.36	0	0	99.50
37.14	0.87	6.16	19.58	1.19	1.39	0.75	0	33.75	0	0	100.83
37.87	0.67	5.08	19.12	2.75	0.47	0.72	0	33.09	0	0	99.77
36.78	0.95	6.25	17.89	1.61	1.14	0.67	0	33.20	0	0	98.50
Обр. 558											
36.11*	2.07	1.32	15.14	1.51	8.15	0.67	2.12	32.02	0	0	98.46
36.18	0	1.42	19.26	3.33	6.45	0	1.57	32.28	0	0	101.04
37.27*	2.30	1.36	15.58	2.34	7.69	0.54	1.71	32.20	0	0	100.45

Примечание. *Самостоятельные зерна.

Note. *Separate grains.

Таблица 8. Химический состав хлорита и “шуйскита” нефрита, мас. %

Table 8. Chemical composition of chlorite and “shuiskite” of nephrite, wt %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	ZnO	Сумма
Хлорит. Обр. 61-2										
33.76	0	9.07	4.90	7.17	0	30.7	0	0	0	85.59
Хлорит 558										
34.47	0	10.07	5.89	7.59	0	30.74	0	0	0	88.76
35.26	0	11.90	2.40	6.73	0	30.71	0.71	0.65	0	88.36
32.56	0	10.81	4.14	8.17	0	29.12	0	0	0	84.79
31.75	0	12.34	2.95	7.91	0	29.19	0	0	0	84.14
Шуйскит. Обр. 2/21										
11.96	0.48	1.59	30.28	39.30	1.91	0.86	11.05	0	1.02	98.46
Шуйскит. Обр. 1/21										
27.13	0	6.76	27.24	16.44	1.94	0	23.46	0.49	0	103.46
27.21	1.53	2.95	24.44	17.88	1.72	0	24.79	0	0.68	101.21
Шуйскит. Обр. 510-1										
18.27	0	2.97	31.70	25.23	1.67	0	16.62	0	1.41	97.86
27.36	0	3.95	27.49	13.05	0.99	0	24.95	0	0	97.79
14.12	0	3.61	33.10	30.28	2.43	0	12.98	0	1.57	98.10

Таблица 9. Химический состав хромита нефрита, мас. %

Table 9. Chemical composition of nephrite chromite, wt %

TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CoO	NiO	ZnO	V ₂ O ₃	Сумма
Обр. 61-2											
0.42	19.65	49.05	15.84	3.50	0.72	12.78	0	0	0	0	101.97
0	19.56	47.97	15.26	4.60	0	13.05	0	0	0	0	100.44
0.33***	7.75	51.23	22.81	10.95	1.11	6.32	0	0	0	0	100.50
0.37***	10.66	49.02	23.62	8.88	0.66	6.20	0	0	0	0	99.40
0.52*	20.63	44.23	18.64	4.89	0.66	10.81	0	0	0	0	100.38
0*	9.94	58.54	15.27	4.58	0	12.04	0	0	0	0	100.37
0**	10.81	57.53	15.58	3.65	0	11.71	0	0	0	0	99.28
0***	10.33	57.22	15.77	4.91	0.63	11.29	0	0	0	0	99.28
Обр. 510-1											
0	38.60	30.33	11.24	2.70	0	17.68	0	0	0	0	100.55
Обр. 557-1											
0.53	26.28	41.83	13.22	1.96	0.63	14.34	0	0	0	0	98.81
0.32	27.45	41.67	13.28	1.45	0	15.14	0	0	0	0	99.32
0.35	27.77	40.38	12.54	1.92	0	15.49	0	0	0	0	98.46
0.30	26.47	41.26	12.95	2.23	0	15.01	0	0	0	0	98.21
0.40	28.61	40.85	14.75	1.38	0.57	14.29	0	0	0	0	100.85
0	28.25	41.27	12.65	2.53	0	15.42	0	0.43	0	0	100.55
0.40	27.87	41.22	13.52	2.41	0.63	15.01	0.51	0	0	0	101.58
0	28.89	40.88	13.50	1.61	0	15.09	0	0	0	0	99.97
Обр. 558											
0	15.61	53.10	18.90	3.24	0	10.46	0	0	0	0	101.31
0*	15.42	52.30	18.35	3.67	0	10.70	0	0	0	0	101.44
1.77***	0	44.75	27.50	21.47	3.49	0.66	0	0	1.12	0.43	101.19
0*	17.33	51.55	15.59	4.22	0	12.23	0	0	0	0	100.92
1.83***	0	43.44	27.92	22.95	3.34	0.71	0	0	1.79	0	101.98
0	15.57	52.59	16.42	4.47	0	11.77	0.64	0	0	0.38	101.84

Примечание. *Центр, **промежуток, ***край.

Note. *Center, **gap, ***edge.

Таблица 10. Изотопный состав пород месторождения Нырдовоменшор

Table 10. Isotopic composition of Nyrdomenshor deposit rocks

№ п.п.	Образец	Порода	δ ¹⁸ O, ‰ VSMOW
1	162	Диопсидит	7.3
2	3/21	—	6.8
3	—	Гидрогранатовый родингит	6.1
4	558	Нефрит	8.9
5	2/21	—	8.6
6	510-1	—	8.4
7	1/21	—	8.2
8	61-2	—	8.5
9	557-1	—	9.7
10	66	Жадеит	8.8

(Siqin et al., 2012). Содержание Cr (900–2812 г/т), Ni (958.7–1898 г/т) и Co (42–207 г/т) в апосерпентинитовом нефрите относительно высоко, тогда как содержание Cr (2–179 г/т), Ni (0.05–471 г/т) и Co

(0.5–10 г/т) в аподоломитовом нефрите относительно низкое (Graves, Yun, 2010; Liu et al., 2011; Kostov et al., 2012; Siqin et al., 2012).

Разброс содержания в российских месторождениях шире. Апосерпентинитовый нефрит в среднем, г/т: Оспинское месторождение – 1170, 1020, 65 (16 проб); Горлыкское – 270, 1050, 97 (3); Бортогальское – 580, 100, 53 (3); Уланходинское – 1200, 1400, 62 (26); Китойское – 30, 120, 5 (1); Хамархундинское – 660, 590, 54 (32); Парамское – 1500, 1250, 64 (8); Келянское – 1700, 1800, 56 (1); Куртушибинское – 970, 1230, 61 (3); Агардакское – 1100, 420, 42 (1); Халиловское – 180, 600, 22 (10); Козмодьяновское – 800, 900, 50 (1). Аподоломитовый нефрит российских месторождений в среднем, г/т: 32, 19, 6 (Сутурин и др., 2015).

Содержание этих элементов в нефрите Нырдовоменшора, по нашим данным, хоть и пониженное (Cr – 400–700, Ni – 400, Co – 21–24 г/т; см. табл. 4), но соответствующее апосерпентинитовому нефриту. Ранее приводилось более высокое содержание, г/т: 1110, 570, 68 (по семи анализам) (Сутурин и др., 2015). Причина пониженного содержания элементов группы железа может быть в форми-

ровании нефрита в зоне серпентинитового меланжа со значительным влиянием блоков гранитоидов, глинисто-кремнистых, углисто-кремнистых сланцев. Таким образом, нефрит Нырдовоменшора типично апосерпентинитовый.

Содержание суммы редкоземельных элементов (РЗЭ) в нефрите Нырдовоменшора варьируется в пределах 0.460–0.948 г/т (см. табл. 4), характер распределения плоский со слабым правым уклоном – обогащением легкими РЗЭ, положительной Eu-аномалией (рис. 8), по-разному выраженной у разных образцов, что может объясняться различным влиянием блоков гранитоидов, глинисто-кремнистых, углисто-кремнистых сланцев при формировании нефрита. Распределение РЗЭ в везувиановом родингите аналогично таковому в нефрите с положительной Eu-аномалией. Спектр раннего диопсидита отличается более высоким содержанием РЗЭ, обогащением легкими РЗЭ и слабой отрицательной Eu-аномалией.

На месторождении Манас отмечена положительная Eu-аномалия, а на месторождениях Восточного Саяна – отрицательная при правом уклоне (Wang, Shi, 2021). Положительная Eu-аномалия свидетельствует о комплексном источнике рудообразующего флюида (Wang, Shi, 2021). На месторождении Кутчо отмечен левый уклон – обога-

щение тяжелыми РЗЭ, что объяснено кислой средой образования нефрита, а слабоотрицательная Eu-аномалия приписана восстановительной металлогенической среде (Jiang et al., 2021). Проведено сравнение профилей РЗЭ месторождений Кутчо и Полар (Канада), Риум и Сауф Вестланд (Новая Зеландия), Голмуд (Цинхай, Китай), Манас (Синьцзян, Китай) и Улан-худа (Восточный Саян, Россия) (Jiang et al., 2021). Содержание Σ РЗЭ колеблется от 0.250 до 7.660 г/т: нефрит Кутчо имеет более высокое значение Σ РЗЭ (2.141–2.920 г/т), тогда как значение Σ РЗЭ нефрита Новой Зеландии самое низкое (0.378–0.671 г/т). Поскольку величина Σ РЗЭ увеличивается с уменьшением pH, предполагается, что металлогеническая среда нефрита Кутчо была очень кислой. В относительно восстановительных условиях δ Eu демонстрирует отрицательную аномалию, что показано для всех пяти месторождений. Голмуд, Манас и Улан-худа показывают правый уклон (Jiang et al., 2021).

Исходя из особенностей распределения РЗЭ в нефритах Нырдовоменшора, можно предположить, что он формировался под воздействием комплексного неокислого раствора при окислительной обстановке. В ходе метасоматических процессов происходил вынос РЗЭ, преимущественно легких.

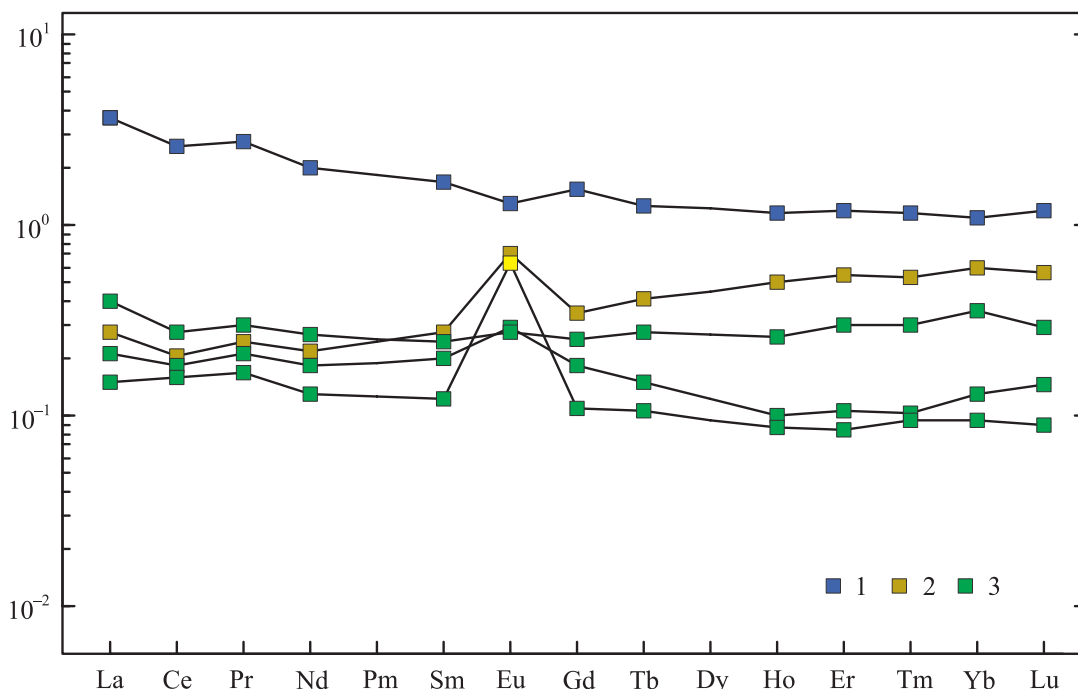


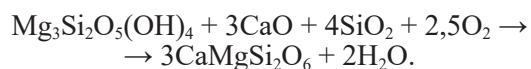
Рис. 8. Нормированное распределение редкоземельных элементов.

1 – диопсид, 2 – нефрит, 3 – родингит.

Fig. 8. Normalized distribution of rare earth elements.

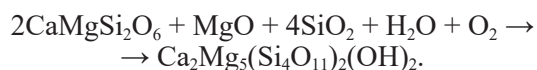
1 – diopside, 2 – jade, 3 – rodingite.

Минеральный состав показывает сложную историю формирования нефрита с сочетанием тектонических и метасоматических процессов. На прогрессивном этапе серпентин замещается диопсидом:



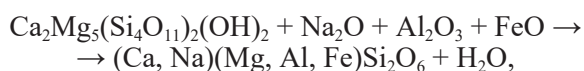
Флюиды, содержащие кальций и кремнезем, поступают либо из поздних интрузивных тел, либо в результате дальнего переноса по тектоническим разрывам.

На регрессивном этапе уже диопсид замещается агрегатом тремолита:



На это указывают реликтовые зерна диопсида. Реликтовый хромит подвергается дроблению с увеличением содержания марганца и цинка, замещению уваровитом и “шуйскитом”. Хизлевудит замещается пентладитом: в одном образце диопсидита появляются тремолит и пентландит в небольшом количестве. Частично уваровит нефрита, как и хлорит, унаследованы от диопсидита.

Третий, вновь прогрессивный, этап привел к замещению тремолита омфацитом:



и дроблению нефрита, что ухудшило его качество как поделочного камня. Дальнейшее развитие процесса с увеличением содержания натрия и алюминия должно привести к формированию жадеита $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$. Ранее считалось (Казак и др., 1976), что жадеит месторождения Нырдовоменшор образовался раньше нефрита.

Важный индикатор процессов нефритообразования – изотопный состав кислорода. На месторождении Фентьен на Тайване значение $\delta^{18}\text{O}$ обыкновенного нефрита составляет 4.5–5.3‰, восковидного нефрита – 4.7–5.0, нефрита “кошачий глаз” – 5.1–5.3, диопсида из диопсидита – 3.7–4.5‰. Сделан вывод, что нефрит наследует свой состав от серпентинитов и диопсидитов (Yui et al., 1988). Изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ определен для ряда месторождений апосерпентинитового нефрита России, ‰: в Северном Забайкалье для Парамского – 6.13–9.54; в Восточных Саянах для Оспинского – 8.43, Уланходинского – 6.00–7.95; в Джидинском нефритоносном районе для Хамар-Худинского – 6.72–7.87. Считается, что флюидная фаза нефритов была мобилизована из серпентинитов при метаморфизме (Бурцева и др., 2015). На месторождении Йорданов в Польше у нефрита величина $\delta^{18}\text{O}$ составляет 6.1‰, у рассланцованного нефрита – 6.7‰ (Gil et al., 2015). Изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}$ апосерпентинитового нефрита, ‰: из Китая (провинция Цинхай) – 8.1, 8.6, России – 8.2–8.5, Кана-

ды 9.4–12.3, Новой Зеландии – 4.7, 8.0, Австралии – 1.3, 1.6, Пакистана – 13.0–13.4. Показано, что рудообразующие флюиды сформированы в результате метаморфизма (Liu et al., 2018). Выполнены единичные анализы $\delta^{18}\text{O}$ апосерпентинитового нефрита, ‰: с р. Чара Джелгра (?) в Сибири – 6.9, Рэд Маунтин в Новой Зеландии – 7.5, Маунт Огден, Канада – 9.6, Чулапс Рэйндж, Канада – 8.4. Эти значения объяснены наследованием изотопного состава исходного серпентинита с возможным влиянием контактирующих метагаббро или кристаллических сланцев (Yi, Kwon, 2002).

Полученные нами результаты по нефриту и другим породам Нырдовоменшора близки этим данным. Изотопный состав $\delta^{18}\text{O}$ диопсидитов – 6.8 и 7.3‰, а также гидрогранатового родингита – 6.6‰ $\delta^{18}\text{O}$ – указывает на глубинное происхождение кислорода, унаследованное от ультрабазитов, подвергшихся серпентинизации и метасоматозу – диопсидизации с небольшим добавлением корового компонента. Нефриты, очевидно образовавшиеся в результате дальнейшего метасоматоза диопсидитов, обладают более тяжелым изотопным составом – 8.2–9.7‰ $\delta^{18}\text{O}$. Это указывает на увеличение вклада корового флюида в метасоматоз. Изотопный состав жадеита близок к нефриту – 8.8‰ $\delta^{18}\text{O}$, поскольку при замещении нефрита жадеитом происходит не поглощение, а избавление от флюида.

Метаморфизм обеспечил усиление метасоматических процессов в серпентинитовом меланже, формирование скрытокристаллической спутанно-волокнутой структуры нефрита, но затем привел к его дроблению и замещению омфацитом.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нефрит Нырдовоменшорского месторождения некондиционный. Он формировался благодаря как метаморфическим, так и метасоматическим процессам. Первоначально по серпентиниту развивался диопсидит, затем замещенный нефритом. Метаморфизм усилил метасоматоз в серпентинитовом меланже и обеспечил скрытокристаллическую спутанно-волокнустую структуру нефрита. Затем метаморфизм и метасоматоз привели к формированию омфацита и растрескиванию нефрита, чем снизили его качество. По мере протекания этих процессов увеличивался вклад корового флюида.

Благодарности

Авторы признательны за помощь в работе Д.М. Вурмсу и А.В. Трофимову, аналитикам Н.П. Горбуновой, Л.А. Татариновой, И.А. Желунцыну, А.А. Некрасовой, Д.В. Киселевой, Е.А. Хромовой. Замечания и предложения редактора В.В. Масленникова и двух рецензентов способствовали значительному улучшению рукописи.

Авторы благодарны ФГБОУ ВО “Уральский государственный горный университет” за создание условий для выполнения работы в рамках реализации федеральной программы стратегического академического лидерства “Приоритет 2030”. Использовано оборудование ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) и “Гео-спектр” ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аеров Г.Д., Зарянов К.Б., Самсонов Я.П., Гильмутдинов Г.Х. (1975) Цветные камни в гипербазитах Казахстана. *Геология, методы поисков, разведка и оценка месторождений ювелирных, поделочных и декоративно-облицовочных камней*. М.: Всесоюзн. 6-е производств. объединение при Министерстве геологии СССР, 16-18.
- Архиреев И.Е., Масленников В.В., Макагонов Е.П., Кабанова Л.Я. (2011) Южно-Уральская нефритовая провинция. *Разведка и охрана недр*, (3), 18-22.
- Бурцева М.В., Рипп Г.С., Посохов В.Ф., Мурзинцева А.Е. (2015) Нефриты Восточной Сибири: геохимические особенности и проблемы генезиса. *Геология и геофизика*, **56**(3), 516-527.
- Вахрушева Н.В., Ширяев П.Б., Степанов А.Е., Богданова А.Р. (2017) Петрология и хромитовость ультраосновного массива Рай-Из (Полярный Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 265 с.
- Горбунова Н.П., Татаринова Л.А., Кудякова В.С., Попов М.П. (2015) Волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800 (SHIMADZU, Япония): методика определения микропримесей в рубинах. *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 162, 238-241.
- Добрецов Н.Л., Татаринов А.В. (1983) Жадеит и нефрит в офиолитах (на примере Западного Саяна). Новосибирск: Наука, 126 с.
- Казак А.П., Добрецов Н.Л., Молдавцев Ю.Е. (1976) Глаукофановые сланцы, жадеититы, везувианиты и нефриты гипербазитового массива Рай-Из. *Геология и геофизика*, (2), 60-66.
- Киевленко Е.Я. (2000) Геология самоцветов. М.: Земля, 582 с.
- Князев Ю.Г., Князева О.Ю., Сначев В.И., Жданов А.В., Каримов Т.Р., Айдаров Э.М., Масагутов Р.Х., Арсланова Э.Р. (2013) Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-6 1:1 000 000 (третье поколение). Сер. Уральская. Лист N-40 – Уфа. Объяснит. записка. СПб.: Картограф. фабрика ВСЕГЕИ, 512 с.
- Кротов Б.П. (1915) Петрографическое описание южной части Миасской дачи. *Тр. Об-ва естествоиспытателей Казанского ун-та*, **47**(1), 402 с.
- Макагонов Е.П., Архиреев И.Е. (2014) Нефрит Урала. *Геоархеология и археол. минералогия*, (1), 15-19.
- Мамуровский А.А. (1918) Месторождение нефрита на горе Бикиляр. М.: Литоген, 52 с.
- Сутурин А.Н., Замалетдинов Р.С., Секерина Н.В. (2015) Месторождения нефрита. Иркутск: Изд-во ИГУ, 377 с.
- Сычев С.Н., Куликова К.В. (2012) Последовательность деформаций в обрамлении массива Рай-Из (Полярный Урал). *Вестн. СПбГУ*. Сер. 7, (3), 53-59.
- Технические условия ТУ 41-07-052-90. Камни цветные природные в сырье. (1990) М.: Кварцсамоцветы, 28 с.
- Худякова Л.И., Кислов Е.В., Палеев П.Л., Малышев А.В. (2020) Комплексное использование некондиционного нефрита. *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*, **331**(8), 68-76. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/8/2769>
- Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А. (1986) Введение в топоминералогия Урала. М.: Наука, 295 с.
- Adams C.J., Beck R.J., Campbell H.J. (2007) Characterisation and origin of New Zealand nephrite jade using its strontium isotopic signature. *Lithos*, **97**, 307-322. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.01.001>
- Boyd W.F., Wight W. (1983) Gemstones of Canada. *J. Gemm.*, **18**(6), 544-562.
- Coenraads R.R. (1995) Gemstones of New South Wales. *Austral. Gemm.*, **19**, 91-107.
- Cooper A.F. (2023) Origin and evolution of nephrites, diopside and giant diopside crystals from the contact zones of the Pounamu Ultramafics, Westland, New Zealand. *N. Z. J. Geol. Geophys.*, **66**(1), 88-101. <https://doi.org/10.1080/00288306.2022.2050771>
- Flint D.J., Dubowski E.A. (1991) Cowell jade province: detailed geological mapping and diamond drilling of jade and ornamental marble outcrops, 1982–1987. *Department of mines and energy of South Australia. Rept. Bk. No. 89/51. Dme No. 85/88*. 2, 98 p.; 3, 26 p.; 4, 29 p.
- Gil G., Baginski B., Gunia P., Madej S., Sachanbinski M., Jokubauskas P., Belka Z. (2020) Comparative Fe and Sr isotope study of nephrite deposits hosted in dolomitic marbles and serpentinites from the Sudetes, SW Poland: Implications for Fe-As-Au-bearing skarn formation and post-obduction evolution of the oceanic lithosphere. *Ore Geol. Rev.*, **118**, 103335. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103335>
- Gil G., Barnes J.D., Boschi C., Gunia P., Szakmany G., Bendo Z., Raczynski P., Peterdi B. (2015) Origin of serpentinite-related nephrite from Jordanów and adjacent areas (SW Poland) and its comparison with selected nephrite occurrences. *Geol. Quart.*, **59**(3), 457-472. <https://doi.org/10.7306/gq.1228>
- Grapes R.H., Yun S.T. (2010) Geochemistry of a New Zealand nephrite weathering rind. *N. Z. J. Geol. Geophys.*, **53**, 413-426. <https://doi.org/10.1080/00288306.2010.514929>
- Harlow G.E., Sorensen S.S. (2005) Jade (Nephrite and Jadeite) and Serpentinite: Metasomatic Connections. *Int. Geol. Rev.*, **47**, 113-146.
- Hockley J.J. (1974) Nephrite (jade) Occurrence in the Great Serpentine Belt of New South Wales, Australia. *Nature*, **247**, 364.
- Huang C.K. (1966) Nephrite and blue chalcidony from Taiwan. *Proc. Geol. Soc. China*, (9), 11-19.
- Jiang B., Bai F., Zhao J. (2021) Mineralogical and geochemical characteristics of green nephrite from Kutcho, northern British Columbia, Canada. *Lithos*, 388-389, 106030. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106030>
- Khudyakova L.I., Kislov E.V., Paleev P.L., Kotova I.Yu. (2020) Nephrite-bearing mining waste as a promising mineral additive in the production of new cement types. *Minerals*, **10**, 394. <https://doi.org/10.3390/min10050394>
- Kislov E.V., Erokhin Y.V., Popov M.P., Nikolayev A.G. (2021) Nephrite of Bazhenovskoye Chrysotile-Asbestos Deposit, Middle Urals: Localization, Mineral Composition, and Color. *Minerals*, **11**, 1227. <https://doi.org/10.3390/min11081227>

- org/10.3390/min11111227
- Kostov R.L., Protophristov C., Stoyanov C., Csedreki L., Simon A., Szikszai Z., Uzonyi I., Gaydarska B., Chapman J. (2012) Micro-PIXE geochemical fingerprinting of nephrite neolithic artifacts from Southwest Bulgaria. *Geoarchaeology*, **27**, 457-469.
- Liu Y., Deng J., Shi G., Yui T.-F., Zhang G., Maituohuti A., Yang L., Sun X. (2011) Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China. *J. Asian Earth Sci.*, **42**, 440-451. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2011.05.012>
- Liu X.-F., Zhang H.-Q., Liu Y., Zhang J., Li Z.-J., Zhang J.-H., Zheng F. (2018) Mineralogical characteristics and genesis of green nephrite from the world. *Rocks Miner. Anal.*, **37**(5), 479-489. (In Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.15898/j.cnki.11-2131/td.201712010187>
- Lobos K., Sachanbinski M., Pawlik T. (2008) Nephrite from Naslawice in Lower Silesia (SW Poland). *Przegląd Geologiczny*, **56**(11), 991-999. (In Polish with English abstract).
- Ojadi S.S., Amini M.A., Fazli F. (2020) Mineralogy and Geochemistry of Nephrite from Wolay Deposit, Kunar, East Afghanistan. *J. Mech. Civil Industr. Eng.*, **3**(1), 56-65. <https://doi.org/10.32996/jmcie>
- Sharp Z.D. (1990) A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1353-1357.
- Simandl G.J., Riveros C.P., Schiarizza P. (2000) Nephrite (Jade) Deposits, Mount Ogden Area, Central British Columbia (NTS 093N 13W). British Columbia Geological Survey. Geological Fieldwork 1999. P. 2000-1, 339-347.
- Siqin B., Qian R., Zhou S.J., Gan F.X., Dong M., Hua Y.F. (2012) Glow discharge mass spectrometry studies on nephrite minerals formed by different metallogenic mechanisms and geological environments. *Int. J. Mass Spectrom.*, **309**, 206-211. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2011.10.003>
- Tan T.L., Ng L.L., Lim L.C. (2013) Studies on Nephrite and Jadeite Jades by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman Spectroscopic Techniques. *Cosmos*, **9**(1), 47-56. <https://doi.org/10.1142/S0219607713500031>
- Tang Y.L., Liu D.Q., Zhou R.H. (2002) Geological characteristics of Manasi green jade in Xinjiang. *Acta Petrol. Mineral.*, **9**, 22-25. (In Chinese)
- Umar Z.A., Liaqat U., Ahmed R., Baig M.A. (2019) Classification of Nephrite Using Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) with Comparison to Laser Ablation-Time-of-Flight-Mass Spectrometry (LA-TOF-MS). *Anal. Lett.* <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1643359>
- Wan H.M., Yeh C.L. (1984) Uvarovite and grossular from the Fengtien nephrite deposits, Eastern Taiwan. *Mineral. Magaz.*, **48**(346), 31-37.
- Wang J., Shi G. (2021) Comparative Study on the Origin and Characteristics of Chinese (Manas) and Russian (East Sayan) Green Nephrites. *Minerals*, **11**, 1434. <https://doi.org/10.3390/min11121434>
- Yui T.-F., Yeh H.-W., Lee C.W. (1988) Stable isotope studies of nephrite deposits from Fengtien, Taiwan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 593-602.
- Yui T.-F., Kwon S.-T. (2002) Origin of a Dolomite-Related Jade Deposit at Chuncheon, Korea. *Econ. Geol.*, **97**, 593-601.
- Zhang Y.-D., Yang R.-D., Gao J.-B., Chen J., Liu Y.-N., Zhou Z.-R. (2015) Geochemical characteristics of nephrite from Luodian County, Guizhou Province, China. *Acta Minerologica Sinica*, **35**(1), 56-64. (In Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.16461/j.cnki.1000-4734.2015.01.009>
- Zhang C., Yu X., Yang F., Santosh M., Huo D. (2021) Petrology and geochronology of the Yushigou nephrite jade from the North Qilian Orogen, NW China: Implications for subduction-related processes. *Lithos*, **380-381**, 105894. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105894>
- Zhong Q., Liao Z., Qi L., Zhou Zh. (2019) Black nephrite jade from Guangxi, Southern China. *Gems Gemol.*, **55**(2), 198-215. <https://doi.org/10.5741/GEMS.55.2.198>

REFERENCES

- Adams C.J., Beck R.J., Campbell H.J. (2007) Characterisation and origin of New Zealand nephrite jade using its strontium isotopic signature. *Lithos*, **97**, 307-322. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2007.01.001>
- Aerov G.D., Zaryanov K.B., Samsonov Ya.P., Gil'mutdinov G.Kh. (1975) Colored stones in the hyperbasites of Kazakhstan. *Geology, prospecting methods, exploration and evaluation of deposits of jewelry, ornamental and decorative facing stones*. Moscow, All-Union. 6th productions association under the Ministry of Geology of the USSR, 16-18. (In Russ.)
- Arkhireev I.E., Maslennikov V.V., Makagonov E.P., Kabanova L.Ya. (2011) South Ural nephrite province. *Razvedka i Okhrana Nedr.*, (3), 18-22 (In Russ.)
- Boyd W.F., Wight W. (1983) Gemstones of Canada. *J. Gemm.*, **18**(6), 544-562.
- Burtseva M.V., Ripp G.S., Posokhov V.F., Murzintseva A.E. (2015) Nephrites of East Siberia: geochemical features and problems of genesis. *Russ. Geol. Geophys.*, **56**, 402-410.
- Coenraads R.R. (1995) Gemstones of New South Wales. *Austral. Gemm.*, **19**, 91-107.
- Cooper A.F. (2023) Origin and evolution of nephrites, diopside and giant diopside crystals from the contact zones of the Pounamu Ultramafics, Westland, New Zealand. *N. Z. J. Geol. Geophys.*, **66**(1), 88-101. <https://doi.org/10.1080/00288306.2022.2050771>
- Dobretsov N.L., Tatarinov A.V. (1983) Jadeite and nephrite in ophiolites (the example of West Sayan). Novosibirsk, Nauka Publ., 126 p. (In Russ.)
- Flint D.J., Dubowski E.A. (1991) Cowell jade province: detailed geological mapping and diamond drilling of jade and ornamental marble outcrops, 1982-1987. *Department of mines and energy of South Australia. Rept. Bk. No. 89/51. Dme No. 85/88. 2, 98 p.; 3, 26 p.; 4, 29 p.*
- Gil G., Baginski B., Gunia P., Madej S., Sachanbinski M., Jokubauskas P., Belka Z. (2020) Comparative Fe and Sr isotope study of nephrite deposits hosted in dolomitic marbles and serpentinites from the Sudetes, SW Poland: Implications for Fe-As-Au-bearing skarn formation and post-obduction evolution of the oceanic lithosphere. *Ore Geol. Rev.*, **118**, 103335. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103335>
- Gil G., Barnes J.D., Boschi C., Gunia P., Szakmany G., Bendo Z., Raczynski P., Peterdi B. (2015) Origin of serpentinite-related nephrite from Jordanów and adjacent areas (SW Poland) and its comparison with selected nephrite

- occurrences. *Geol. Quart.*, **59**(3), 457-472. <https://doi.org/10.7306/gq.1228>
- Gorbunova N.P., Tatarinova L.A., Khudyakova V.S., Popov M.P. (2015) Wave X-ray fluorescence spectrometer XRF-1800 (SHIMADZU, Japan): method for determining trace impurities in rubies. *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 162, 238-241. (In Russ.)
- Grapes R.H., Yun S.T. (2010) Geochemistry of a New Zealand nephrite weathering rind. *N. Z. J. Geol. Geophys.*, **53**, 413-426. <https://doi.org/10.1080/00288306.2010.514929>
- Harlow G.E., Sorensen S.S. (2005) Jade (Nephrite and Jadeite) and Serpentine: Metasomatic Connections. *Int. Geol. Rev.*, **47**, 113-146.
- Hockley J.J. (1974) Nephrite (jade) Occurrence in the Great Serpentine Belt of New South Wales, Australia. *Nature*, **247**, 364.
- Huang C.K. (1966) Nephrite and blue chalcedony from Taiwan. *Proc. Geol. Soc. China*, (9), 11-19.
- Jiang B., Bai F., Zhao J. (2021) Mineralogical and geochemical characteristics of green nephrite from Kutcho, northern British Columbia, Canada. *Lithos*, **388-389**, 106030. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106030>
- Kazak A.P., Dobretsov N.L., Moldavantsev Yu.E. (1976) Glaucophane schists, jadeites, vesuvianites and nephrites of the Rai-Iz hyperbasite massif. *Geologiya i Geofizika*, (2), 60-66. (In Russ.)
- Khudyakova L.I., Kislov E.V., Paleev P.L., Kotova I.Yu. (2020) Nephrite-bearing mining waste as a promising mineral additive in the production of new cement types. *Minerals*, **10**, 394. <https://doi.org/10.3390/min10050394>
- Khudyakova L.I., Kislov E.V., Paleev P.L., Malyshev A.V. (2020) Comprehensive use of substandard nephrite. *Izv. Tomsk. Politekh. Universita. Inzhiniring Georesursov*, **331**(8), 68-76. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/8/2769>
- Kievlenko E.Y. (2003) *Geology gems. USA, Co*, Littleton: Ocean Pictures Ltd., 468 p. (translated from Kievlenko E.Ya. (2000) *Geology gems. Moscow*, Zemlya Publ., 582 p. (In Russ.))
- Kislov E.V., Erokhin Y.V., Popov M.P., Nikolaev A.G. (2021) Nephrite of Bazhenovskoye Chrysotile-Asbestos Deposit, Middle Urals: Localization, Mineral Composition, and Color. *Minerals*, **11**, 1227. <https://doi.org/10.3390/min11111227>
- Knyazev Yu.G., Knyazeva O.Yu., Snachev V.I., Zhdanov A.V., Karimov T.R., Aidarov E.M., Masagutov R.Kh., Arslanova E.R. (2013) State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:1,000,000 (third generation). Ural series. Sheet N-40 – Ufa. Explanatory note. St.Petersburg, Cartographic factory VSEGEI, 512 p. (In Russ.)
- Kostov R.I., Prochirostov C., Stoyanov C., Csedreki L., Simon A., Szikszai Z., Uzonyi I., Gaydarska B., Chapman J. (2012) Micro-PIXE geochemical fingerprinting of nephrite neolithic artifacts from Southwest Bulgaria. *Geoarchaeology*, **27**, 457-469.
- Krotov B.P. (1915) Petrographic description of the southern part of the Miass dacha. *Trudy Obshchestva Estestvoispytatelei Kazanskogo Universiteta*, **47**(1), 402. (In Russ.)
- Liu Y., Deng J., Shi G., Yui T.-F., Zhang G., Maituohuti A., Yang L., Sun X. (2011) Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China. *J. Asian Earth Sci.*, **42**, 440-451. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2011.05.012>
- Liu X.-F., Zhang H.-Q., Liu Y., Zhang J., Li Z.-J., Zhang J.-H., Zheng F. (2018) Mineralogical characteristics and genesis of green nephrite from the world. *Rocks Miner. Anal.*, **37**(5), 479-489. (In Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.15898/j.cnki.11-2131/td.201712010187>
- Lobos K., Sachanbinski M., Pawlik T. (2008) Nephrite from Naslawice in Lower Silesia (SW Poland). *Przegląd Geologiczny*, **56**, (11), 991-999. (In Polish with English abstract).
- Makagonov E.P., Arkhireev I.E. (2014) Nephrite of the Urals. *Geoarkheologiya i Arkheol. Mineralogiya*, (1), 15-19. (In Russ.)
- Mamurovskii A.A. (1918) Nephrite deposit on Mount Bikiyar. Moscow, Litogea Publ., 52 p. (In Russ.)
- Obiadi S.S., Amini M.A., Fazli F. (2020) Mineralogy and Geochemistry of Nephrite from Wolay Deposit, Kunar, East Afghanistan. *J. Mech. Civil Industr. Eng.*, **3**(1), 56-65. <https://doi.org/10.32996/jmcie>
- Sharp Z.D. (1990) A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 1353-1357.
- Simandl G.J., Riveros C.P., Schiarizza P. (2000) Nephrite (Jade) Deposits, Mount Ogden Area, Central British Columbia (NTS 093N 13W). British Columbia Geological Survey. Geological Fieldwork 1999. Paper 2000-1, 339-347.
- Siqin B., Qian R., Zhou S.J., Gan F.X., Dong M., Hua Y.F. (2012) Glow discharge mass spectrometry studies on nephrite minerals formed by different metallogenic mechanisms and geological environments. *Int. J. Mass Spectrom.*, **309**, 206-211. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2011.10.003>
- Specifications TU 41-07-052-90. Colored natural stones in raw materials. (1990) Moscow, Quartsamotsvety Publ., 28 p. (In Russ.)
- Sututrin A.N., Zamaletdinov R.S., Sekerina N.V. (2015) Nephrite deposits. Irkutsk, IGU Publishing House, 377 p. (In Russ.)
- Sychev S.N., Kulikova K.V. (2012) The sequence of deformations in the frame of the Rai-Iz massif (Polar Urals). *Vestn. SPbU*, **7**(3), 53-59. (In Russ.)
- Tan T.L., Ng L.L., Lim L.C. (2013) Studies on Nephrite and Jadeite Jades by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman Spectroscopic Techniques. *Cosmos*, **9**(1), 47-56. <https://doi.org/10.1142/S0219607713500031>
- Tang Y.L., Liu D.Q., Zhou R.H. (2002) Geological characteristics of Manasi green jade in Xinjiang. *Acta Petrol. Mineral.*, **9**, 22-25. (In Chinese)
- Umar Z.A., Liaqat U., Ahmed R., Baig M.A. (2019) Classification of Nephrite Using Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) with Comparison to Laser Ablation-Time-of-Flight-Mass Spectrometry (LA-TOF-MS). *Anal. Lett.* <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1643359>
- Vakhrusheva N.V., Shiryaev P.B., Stepanov A.E., Bogdanova A.R. (2017) Petrology and chromite content of the Rai-Iz ultramafic massif (Polar Urals). Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 265 p. (In Russ.)
- Wan H.M., Yeh C.L. (1984) Uvarovite and grossular from the Fengtien nephrite deposits, Eastern Taiwan. *Mineral. Magaz.*, **48**(346), 31-37.
- Wang J., Shi G. (2021) Comparative Study on the Origin and

- Characteristics of Chinese (Manas) and Russian (East Sayan) Green Nephrites. *Minerals*, **11**, 1434. <https://doi.org/10.3390/min11121434>
- Yui T.-F., Kwon S.-T. (2002) Origin of a Dolomite-Related Jade Deposit at Chuncheon, Korea. *Econ. Geol.*, **97**, 593-601.
- Yui T.-F., Yeh H.-W., Lee C.W. (1988) Stable isotope studies of nephrite deposits from Fengtien, Taiwan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 593-602.
- Yushkin N.P., Ivanov O.K., Popov V.A. (1986) Introduction to Ural Topomineralogy. Moscow, Nauka Publ., 295 p. (In Russ.)
- Zhang C., Yu X., Yang F., Santosh M., Huo D. (2021) Petrology and geochronology of the Yushigou nephrite jade from the North Qilian Orogen, NWChina: Implications for subduction-related processes. *Lithos*, **380-381**, 105894. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105894>
- Zhang Y.-D., Yang R.-D., Gao J.-B., Chen J., Liu Y.-N., Zhou Z.-R. (2015) Geochemical characteristics of nephrite from Luodian County, Guizhou Province, China. *Acta Minerologica Sinica*, **35**(1), 56-64. (In Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.16461/j.cnki.1000-4734.2015.01.009>
- Zhong Q., Liao Z., Qi L., Zhou Zh. (2019) Black nephrite jade from Guangxi, Southern China. *Gems Gemol.*, **55**(2), 198-215. <https://doi.org/10.5741/GEMS.55.2.198>

Magnetic constraints and susceptible inversions of Balapur Fault at central Kashmir Basin, NW Himalaya

Ayaz Mohmood Dar, Syed Kaiser Bukhari

National Institute of Technology Srinagar, Srinagar 190006, India,
e-mails: ayazmohmood@hotmail.com, skbukhari@nitsri.net

Received 10.11.2022, accepted 13.01.2023

Research subject. Subsurface investigations of the Balapur Fault at central Kashmir Basin, NW Himalaya through ground magnetic surveys and data interpretations. **Materials and methods.** The total magnetic intensity data was obtained using ground magnetic surveys carried out by proton precession magnetometers at 15 m spacing. The magnetic constraints and inversions of the Balapur fault in the central Kashmir basin of NW Himalaya were analyzed. **Results.** The total magnetic intensity was found averaging at 97.7 with 45.8 nT as magnetic minima and 140.9 nT as magnetic maxima. The minima's ranging from 45.8 and 55.8 nT in the gridded profile are inferred at the Balapur fault. Further, the fault-related susceptibility index was recorded from 0.0035 SI to 0.0015 SI, and the observed and predicted response values were found ranging between 67.1 to 87.7 and 67.4 to 86.6 nT respectively. **Conclusion.** The study suggests that the Balapur fault in the central Kashmir has produced high subsurface hydraulic activities and, therefore, evident low magnetic anomalies. The analysis reveals a thick minima region related to the fault and also indicated the presence of associated structures with the main Balapur fault segment.

Keywords: Total magnetic intensity, Magnetic inversions, Balapur fault, Kashmir basin

Магнитные ограничения и инверсионная восприимчивость разлома Балапур Центрального Кашмира СЗ Гималаев

А. М. Дар, С. К. Бухари

Сринагарский Национальный Технологический институт, г. Сринагар, 190006, Индия,
e-mails: ayazmohmood@hotmail.com, skbukhari@nitsri.net

Поступила в редакцию 10.11.2022 г., принята к печати 13.01.2023 г.

Объект исследования. Балапурский разлом, расположенный в центральной части Кашмирского бассейна в СЗ Гималаях. **Материалы и методы.** Данные общей магнитной интенсивности региона были получены с помощью наземных магнитных съемок, проведенных протонными прецизионными магнетометрами с интервалом 15 м, проводились также исследования магнитных ограничений и инверсий Балапурского разлома. **Результаты.** Установленная средняя магнитная интенсивность усредняется до 97.7 нТл с минимумом 45.8 и максимумом 140.9 нТл. Минимумы в диапазоне от 45.8 до 55.8 нТл получены в сетчатом профиле Балапурского разлома. Кроме того, индекс чувствительности, связанный с отказом, был зарегистрирован от 0.0035 до 0.0015 SI, а наблюдаемые и прогнозируемые значения отклика находились в диапазоне от 67.1 до 87.7 и от 67.4 до 86.6 нТл соответственно. **Выводы.** Предполагается, что Балапурский разлом в Центральном Кашмире вызвал высокую подповерхностную гидравлическую активность и, следовательно, низкие магнитные аномалии. Выявлена область мощных минимумов, связанных с разломом, а также наличие структур, связанных с основной частью Балапурского разлома.

Ключевые слова: общая магнитная интенсивность, магнитные инверсии, Балапурский разлом, Кашмирский бассейн

INTRODUCTION

The geomagnetic surveys and data interpretations have intensely developed our ability to analyze the

earth's magnetic measurements (Malin, Barraclough, 1982; Cain et al., 1989; Gonzales et al., 1999; Jackson et al., 2000; Kono, Roberts, 2002; Valet, 2003). These measurements have contributed widely to the

Для цитирования: Дар А.М., Бухари С.К. (2023) Магнитные ограничения и инверсионная восприимчивость разлома Балапур Центрального Кашмира СЗ Гималаев. *Литосфера*, 23(2), 292–302. (англ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-292-302>

For citation: Dar A.M., Bukhari S.K. (2023) Magnetic constraints and susceptible inversions of Balapur Fault at central Kashmir Basin, NW Himalaya. *Lithosphere (Russia)*, 23(2), 292–302. (In Eng.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-292-302>

© A.M. Dar, S.K. Bukhari, 2023

identification of subsurface geological structures (Henkel, Guzman, 1977; Dobrin, Savit, 1988; Telford et al., 1990; Arkani et al., 1994; Pilkington, Keating, 2004; Lanza, Meloni, 2006; Dar, Lasitha, 2015). Further, the advancement in computation performance allows us to three-dimensional modeling of magnetic data, and magnetization distribution can be extended to 3D in the subsurface. The subsurface model for anomalous sources can be utilized as rectangular prisms for comprehensive observations. The 3D magnetic inversions are playing a significant role in subsurface evaluations, and the susceptibility inversions algorithms have been widely used in recent times. Several attempts have been successfully attempted in the recent past to formulate the magnetization inversion to overcome the difficulties associated with unknown magnetization (Lelievre, Oldenburg, 2009; Li et al., 2010; Kowalczyk et al., 2010; Sun, Li, 2011; Ellis et al., 2012; Liu et al., 2013; Pilkington, Beiki, 2013; Martinez, Li, 2015). The estimation of the material parameters and geometry of the magnetic source can be obtained by a geophysical inverse problem which converts the observed magnetic data into a model of subsurface magnetization and also reveals the source of the magnetic signal (Tontini et al., 2006). The forward modeling builds a subsurface model using known geological parameters where magnetic signatures of vertical faults can be assessed (Sharma, 1997). The conventionally difficult strong magnetized bodies can be achieved by iterating the convolutions. Several studies have used 3D Fourier convolutions for modeling to magnetic anomalies (Phillips, 2014; Clifton, 2015, 2018). The Fourier convolution multiplies the transform of a function with the transform of a kernel to obtain convolution functions (Blakely, 1995). The intension of our study is to characterize the source depth by numerical integrations and to obtain slabs at depths. The method of obtaining depths was appropriately formulated by previous studies through proper spectra in which the grids were obtained and plotted (Spector, Grant, 1970; Kivior, 1996; Meixner, Jonston, 2012). The concept of equivalent sources was also found significant in modeling the potential field. Various studies have used the modeling procedures ranging from upward or downward continuation transformations to reduction to pole to obtain the heights and magnetization vector (Emilia, 1973; Silva, 1986; Cordell, 1992; Mendonca, 1994, 1995; Cooper, 2000; Dar, 2015; Dar, Lasitha, 2015; Dar et al., 2017). Further, the resolution measure can be developed without any effect by the calculated model to find more realistic lengths (Pilkington, 2016). The method suggests that the resolution length is equal to the depth of the parameter, and therefore the feature of interest can be modeled. Our study aimed to utilize all these studies to frame the 3D subsurface view based on the magnetization factor and to evaluate the structural features. The Balapur fault in Kashmir valley has been widely discussed due to its adequate nature and allied

land deformations (Ahmad, Bhat, 2012; Ahmad et al., 2014; Madden et al., 2011). Based on the paleoseismic evidence, the length of the fault was estimated to be ≈ 40 km in the initial studies. However, recent studies suggest that the fault propagates beyond the estimated length is estimated to at ≈ 95 km (Ayaz, Bukhari, 2020). The erosional and depositional soft sediment processes have caused certain uncertainties in assessing the actual fault characteristics. Keeping this in view, the present study utilized the magnetic signatures and inversion modeling to evaluate characteristics of the Balapur fault at central Kashmir Basin, NW Himalaya.

GEOLOGY AND TECTONIC SETTING

The Kashmir basin is one of the intermontane basins that lies in the Himalaya region. The Kashmir basin is an oval-shaped basin that is surrounded by mountain ranges from all sides. The basin is surrounded by thrust faulting from all sides (Fig. 1). These thrust zones were formed due to the collision of the Indian and Eurasian plates. The major thrusts include Main Boundary Thrust (MBT), Main Central Thrust (MCT) also known as Panjal Thrust, and Main Mantle Thrust (MMT). The Balapur fault is the longest linear fault in the Kashmir basin whose length is estimated approximately 100 km (Dar, Bukhari, 2020). This fault has been studied widely due to its evident presence and tectonic impressions.

The Kashmir basin consists of a wide range of lithology ranging from agglomerate slates to quaternary deposition. However, the basin is dominantly consisting of quaternary deposits, limestone, and panjal volcanics. The quaternary deposits which are dominant in the basin and have occupied the low-lying base consist of clay, sand, gravel, and clastic material. These deposits have occupied the central region of the Kashmir basin and also make it hard to analyze the geomorphic features of the tectonic setting. Further, the two more dominant lithologies are limestone and panjal volcanics which lie adjacent to the quaternary formation of the Kashmir basin. The other lithologies which are of lesser distribution include Granite, agglomeratic slates, fenestella shale, muree rocks, muth quartzite, and salkhala rocks.

DATA AND METHODS

The ground magnetic surveys at 15 m spacing within 2 km² grid were carried out at the Balapur fault located in the central Kashmir basin of NW, Himalaya (Fig. 2). The magnetic surveys were aimed to evaluate the characteristics of subsurface magnetic susceptibilities, structure constraints and inversion modeling at Balapur fault and associated structures. Considering the motive behind the objective, the survey was kept precise for detailed subsurface observations based on magnetization factor. The spacing between the mainframe of the magnetometer and sensor was kept at least >1 m to avoid the magnetic influence of

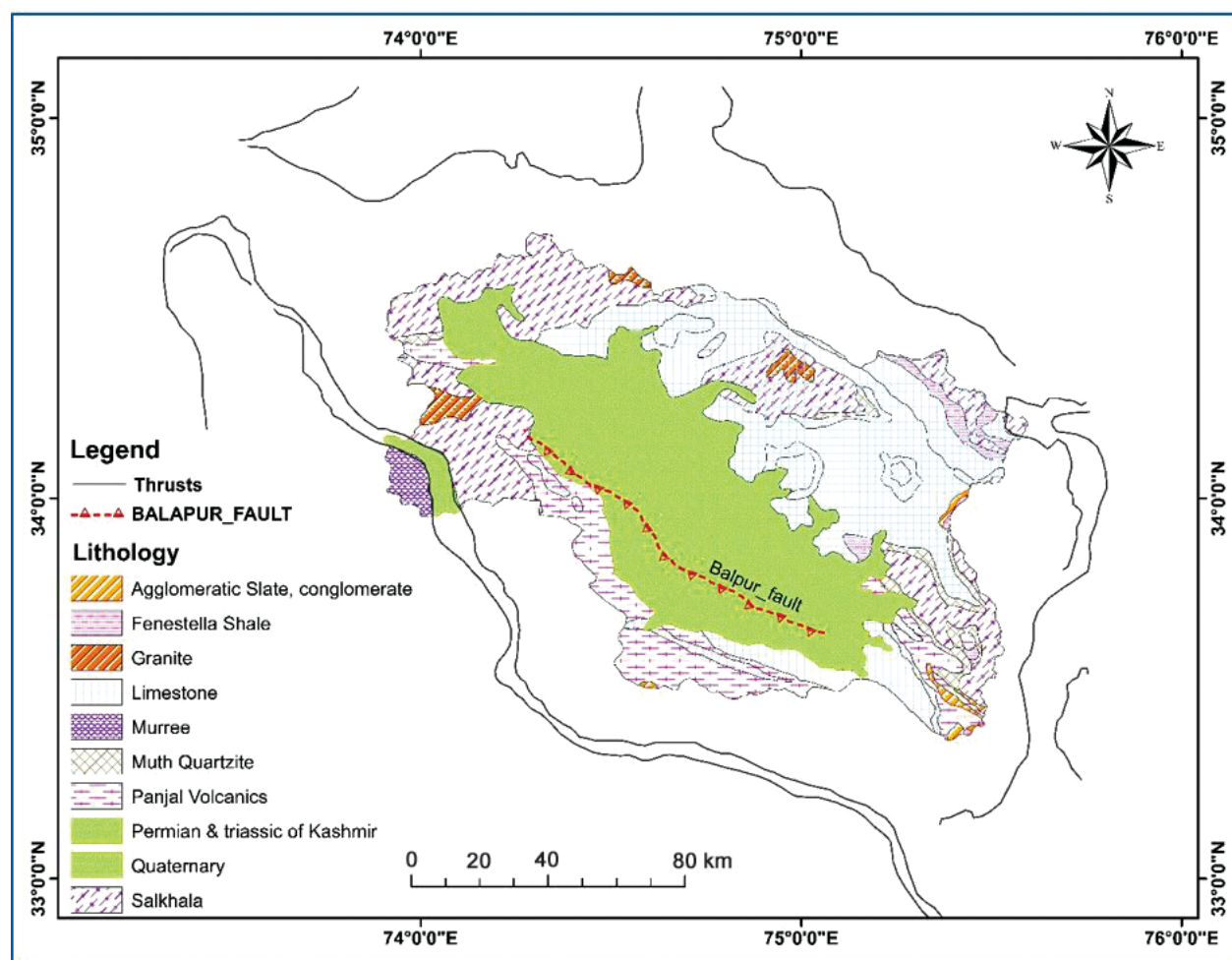


Fig. 1. Geology and Tectonic setting of the Kashmir basin.

Рис. 1. Геология и тектонические особенности Кашмирского бассейна.

the mainframe on the sensor. The magnetic materials carried by the field engineers was kept at least >10 m distant at the time of obtaining earth's magnetic field and >100 m distant from the instrument in case of any metallic infrastructure like electric poles and wires to avoid metallic noises in the field itself. The ground magnetic surveys were carried out in linear profiles to form a grid with approximately 15 m spacing between the two magnetic stations. The earth's magnetic field measurements were recorded thrice at every location to obtain the average value for precise calculations.

Base station data

The base station was used to measure the earth's magnetic field at a certain location frequently to analyze the diurnal magnetic variations. The diurnal variations are the variations of the earth's magnetic field with time and last for several hours to one day. The variations show the timely behavior of the earth's magnetic field element and are interpreted as the

superimposition of waves and the influence of magnetic sources that are external to earth. The susceptibilities in the geomagnetic field are also caused by equatorial electro-jet which can lead to a variation of 30 to 200 nT. Further, the calculation of diurnal variation was significant for analyzing the actual total magnetic intensities at field stations by matching the intensities of the base station and field station at the identical time. The base station was situated at places with no or minimum presence of magnetic noise. The data was collected every 30 seconds for precise measurements of diurnal variations and to calculate total magnetic intensities of field data.

Calculation of Total Magnetic Intensities

The total magnetic intensity (TMI) is the reflection of total magnetic susceptibility by geological features based on the magnetization factor. Our study aimed to create the TMI database of surveyed stations to assess the magnetic anomalies at subsurface. The database

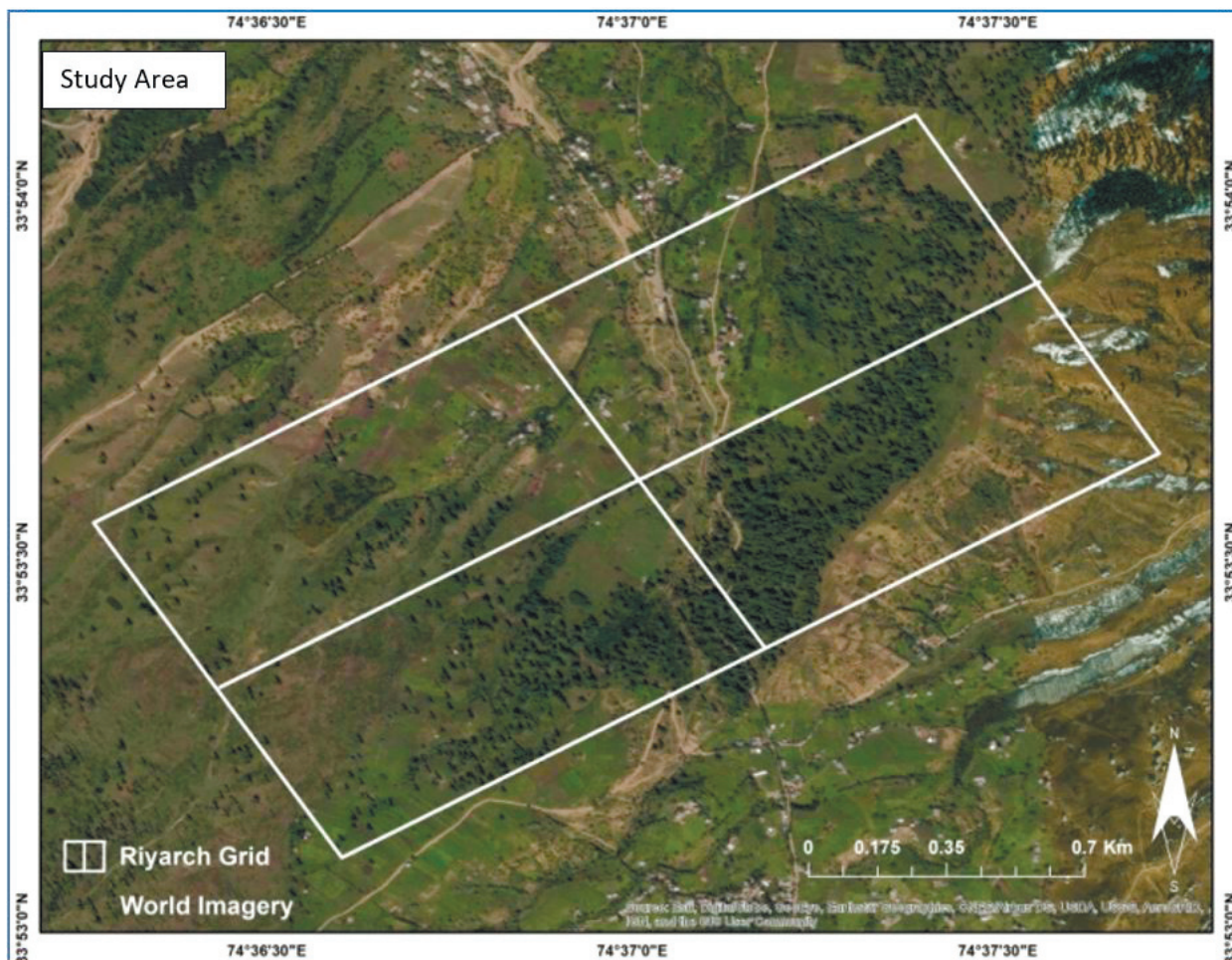


Fig. 2. Study area.

Рис. 2. Площадь исследований.

was created by removing the model of the earth's normal magnetic field and diurnal variations to assess the detailed magnetic characteristics of subsurface faults and related susceptibilities (Eq. 1 and 2):

$$TMI = f_i - IGRF, \quad (1)$$

$$f_i = I_p - Dv. \quad (2)$$

Where, f_i is the earth's magnetic field intensity, IGRF is the Magnetic reference model, I_p is the average magnetic intensity at a certain point, and Dv is the diurnal variation for a particular station.

The average magnetic field intensity at a point (I_p) and diurnal variations (Dv) were calculated as (Eq. 3 and 4).

$$I_p = mi_1 + mi_2 + mi_3/3, \quad (3)$$

$$Dv = m_b - m_i. \quad (4)$$

Where, mi_1 , mi_2 , and mi_3 represent the normal earth's field magnetic intensities at a certain point, m_b is the earth's magnetic intensity at a base station for a particular time, and I_i is the initial magnetic intensity recorded at the base station.

Inversion modeling

The inversion is the mathematical calculation of data to provide constraints of subsurface susceptibility distribution. The inversion of magnetic data is significant for understanding the subsurface features based on the magnetization of materials. Our study aimed to perform the inversion with susceptibility and their logarithms observe positivity constraint and logarithmic assumptions by iterating small vectors. The parametric inversion was carried out using parameters of a few geometric bodies to obtain the values by nonlinear inversion. Further, the approach of inverting magnetic data was done by dividing the region into smaller cells of unknown susceptibility to recognize the non-uniqueness of the solution. The first step in the inversion approach was to decide the variable for interpretation and to form a multi-component objective function to generate the specific type of model. The interpretations like data checking and editing, magnetic variations, micro leveling, and

data merging and enhancements were carried out before every inversion. The data merging and data enhancements were performed using Geosoft oasis montaj; geophysical software and every database were exported for modeling.

Forward modeling

Forward modeling is the problem of getting the model to produce the data for inputs based on certain parameters. The anomaly at various depths is achieved by numerical integration to provide an inverse model of the number of elemental dipoles. The magnetically varying slabs were obtained at depths by accumulating dipole anomaly at each location. The dipoles of various slabs were also analyzed using power spectra methods and 2D Fourier transformations to evaluate the appearance of various subsurface magnetization distributions. Maxwell's equation was used for 2D-3D forward modeling for static fields with no source and is expressed as (Eq. 5):

$$\nabla \cdot B = 0, \nabla \cdot H = 0. \quad (5)$$

Where (B) is the magnetic flux density and (H) is the magnetic field strength.

The (H) is expressed as the gradient of scalar potential and (B) as constructive relation (Eq. 6 and 7)

$$H = \nabla \Phi. \quad (6)$$

$$B = \mu H. \quad (7)$$

Where (∇) is the gradient and (μ) is the magnetic permeability.

The forward modeling method was used to form the foundation for inversion algorithm with self-demagnetization and discretization.

RESULTS AND DISCUSSION

The Balapur fault was found associated to the magnetic lows ranging from 45.8 and 55.8 nT and the susceptibility index (SI) of -0.0040 to -0.0002 were found associated with the fault. Our study implies that the Balapur fault has produced well developed magnetic constraints throughout its strike. The little or no variation was found between the observed and predicted databases and the analysis recorded the accuracy factor of 0.002 with 20 iterations.

Total magnetic intensity anomalies

The total magnetic intensity was found averaging at 97.7 with 45.8 nT as magnetic minima and 140.9 nT as magnetic maxima. The minima's ranging from 45.8 and 55.8 nT in the gridded survey is associated to the Balapur fault whereas the maxima's ranged from 110 to 140.9 nT was recorded as anomalies related to the hard rock lithology present in the region (Fig. 3). The 52.7 degrees of magnetic inclination and 2.6 degrees magnetic declination of was recorded during analysis.

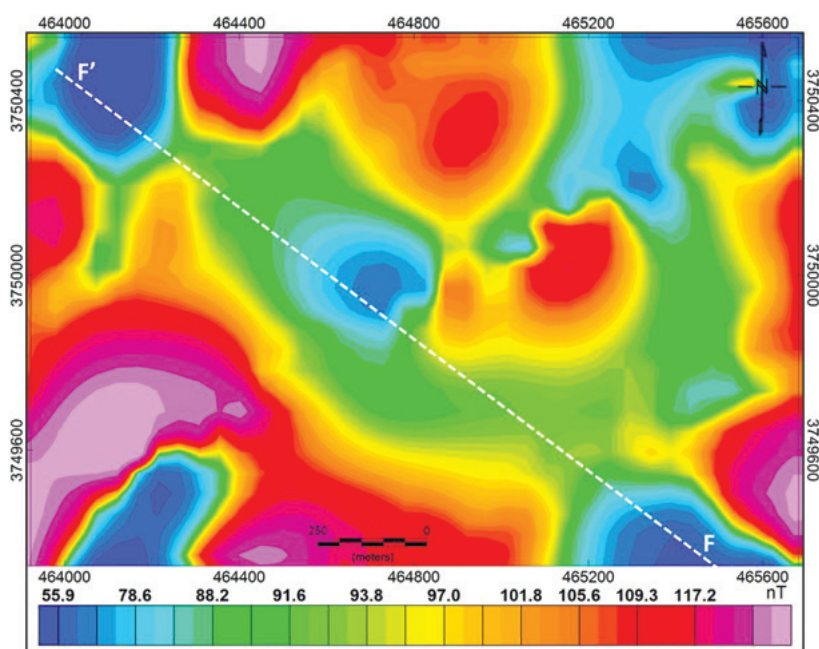


Fig. 3. The map represents the discrepancy and fluctuations of TMI data.

The line F-F' represents the Balapur fault.

Рис. 3. Карта, представляющая несогласия и флуктуации общей магнитной интенсивности (ТМИ).

Линия F–F' соответствует Балапурскому разлому.

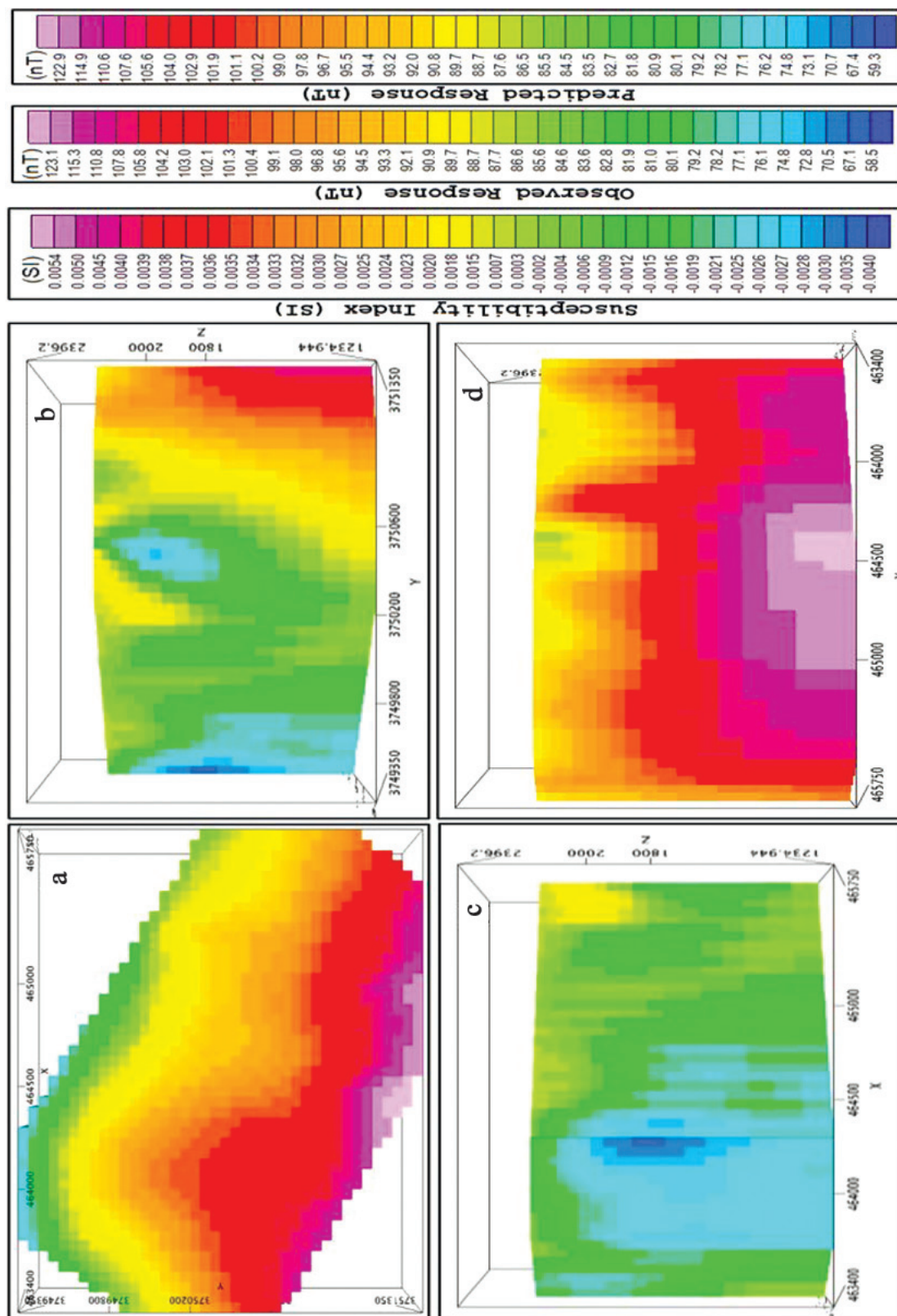


Fig. 4. The map represents the three-dimensional susceptibility index by inversion at Riyar Budgam with matching color legends of observed and predicted responses.
a – top view, b – east view, c – north view, d – south view.

Рис. 4. Индекс трехмерной (магнитной) восприимчивости путем инверсии в Рияр-Будгаме с соответствующими цветовыми обозначениями наблюдаемых и прогнозируемых откликов.

а – вид сверху, б – вид на восток, с – вид на север, д – вид на юг.

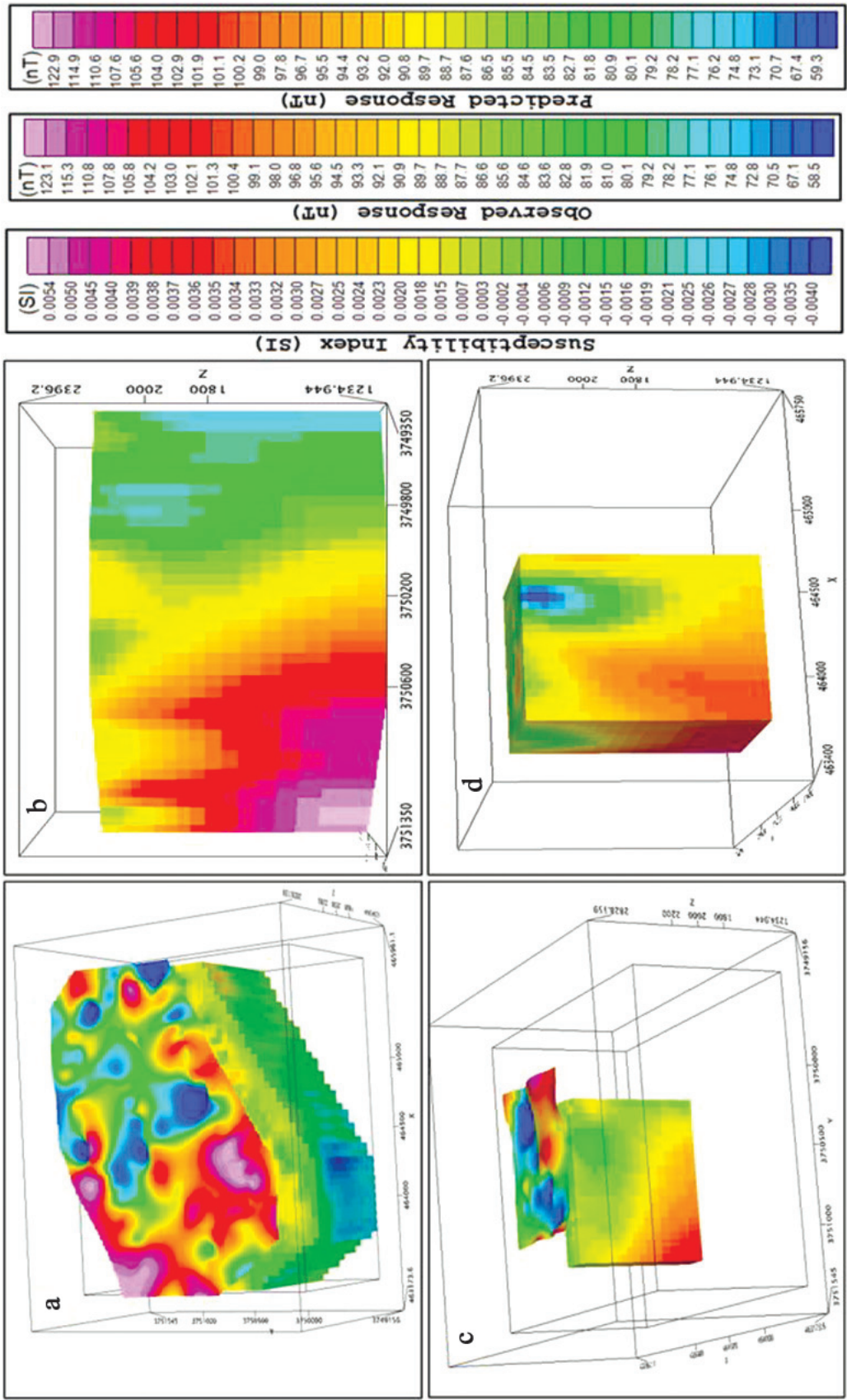


Fig. 5. The map represents the cross sections of material susceptibility at Tangmarg and adjoining areas with matching color legends of observed and predicted responses.

a – sub-surface material susceptibility slab overlain by predicted map, b – sub-surface material susceptibility slab east view, c – material susceptibility slab beneath Balapur fault at central region overlain by predicted map, d – material susceptibility slab in vertical view.

Рис. 5. Поперечные сечения восприимчивого материала в Тангмарге и прилегающих районах с соответствующими цветовыми обозначениями наблюдаемых и прогнозируемых откликов.

a – субповерхностная плита, наложенная на прогнозную карту, b – плита восприимчивого материала недр к востоку, c – плита под Балагурским разломом в центре региона, перекрытой предыдущей картой к востоку, d – восприимчивый материал в вертикальном разрезе.

The anomaly of the lowest range at the central region of the grid depicts the peak influence on the main magnetic field, which can only be caused by the hydraulic activities through the fracture zone.

Data inversions and modeling

The inversion results suggest that the Balapur fault approximately originating at south Kashmir has clear evidence about its presence in the central Kashmir at the foothills of Pir-Panjal mountain range. The fault has produced enough strain and its subsurface magnetization reflections are visible. The observed data were found averaging at 84.95 nT with a standard deviation of 13.59 nT. The predicted response was recorded averaging at 90 nT with the standard deviation of 19.5 nT. The susceptibility transitions are visible in three-dimensional inversion displays (Fig. 4).

The Balapur fault-related susceptibility index was estimated from -0.0035 to 0.0015 SI and the observed and predicted response values were found

ranging between 67.1 to 87.7 nT and 67.4 to 86.6 nT respectively. The higher susceptibility index ranging from 0.0034 to 0.0054 as ore deposit channels associated with Balapur fault. The ore channels are found as linear or curvilinear and are mostly associated with the left of the Balapur fault in the North West direction. The observed and predicted response values of the higher magnetic characteristic channels were found ranging from 102 to 123 nT and 101 to 122 nT respectively. Various other curvilinear magnetic transitions zones based on magnetization factors were also recorded and are considered as the difference in the nuclear magnetic strains, however higher than fault zones. Further, the susceptibility slabs in 3D are also portraying the presence of linear low magnetic zones, therefore fault-related anomalies (Fig. 5).

The analysis reveals a thick minima region related to the fault and also indicated the presence of associated structures with the main Balapur fault segment. The inversion of certain rectangular prisms is enormously attributed to the Balapur fault (Fig. 6).

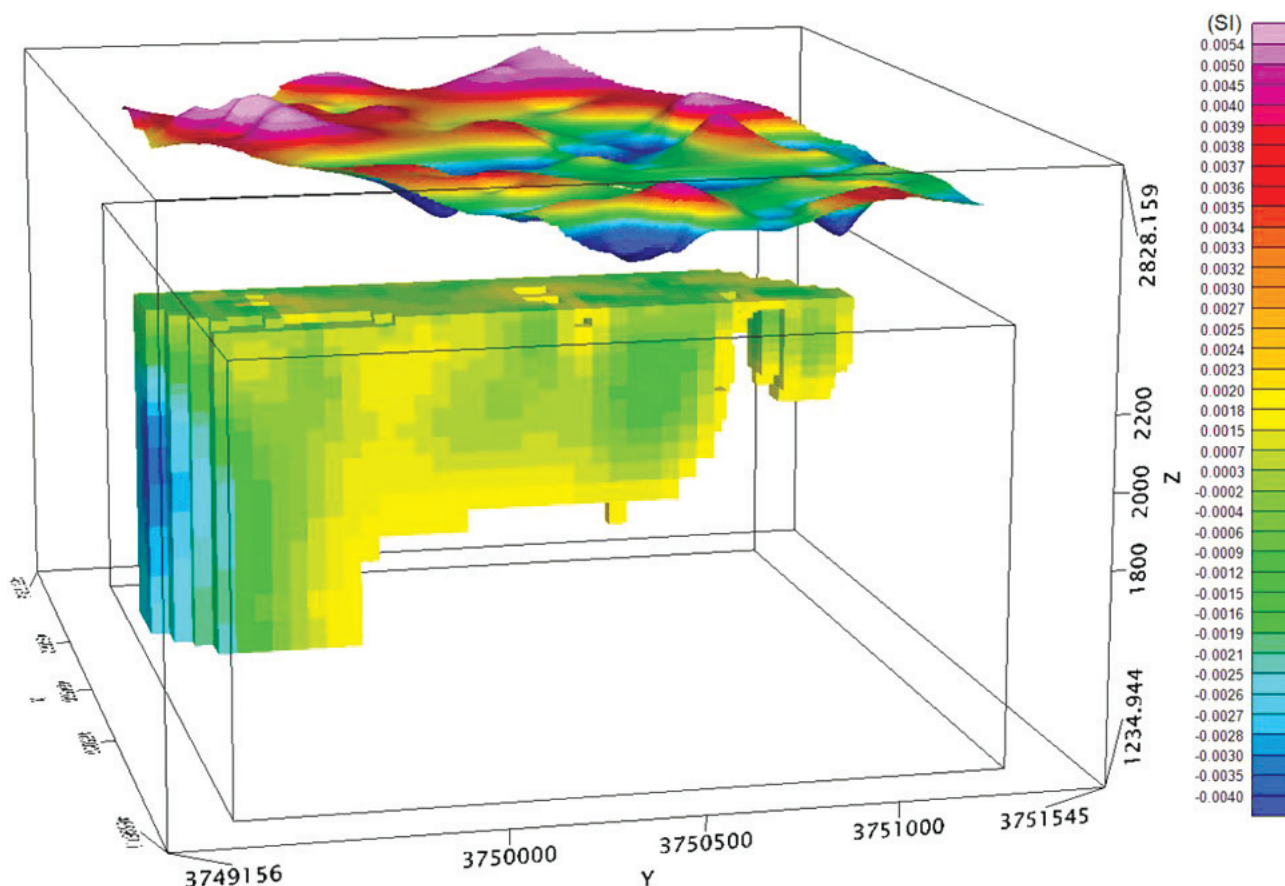


Fig. 6. The map represents the Susceptibility index rectangular prisms of Balapur fault at central Kashmir with matching color legends of observed and predicted responses.

Рис. 6. Прямоугольные призмы индекса восприимчивости разлома Балапур с соответствующими цветовыми обозначениями наблюдаемых и прогнозируемых откликов.

From the prismatic view of rectangular slabs, the fault seems more active. Based on the prismatic view, the fault is seemingly moving forward and therefore needed more assessments. The magnetic cones and the linear and parallel sequence indicate the presence of two fault-related minimal zones (Fig. 7). The total magnetic intensities of the magnetic cones were found ranging between 54 to 60 nT and were recorded as the least intensity magnetization materials. However, few randomly associated magnetic cones portray that the region surrounding Balapur fault may have produced other microstructures too. The results were based on predicated response inversion data and its closeness of database with the observed database signifies the

magnetic constraints related to the Balapur fault in central Kashmir. The difference between observed and predicted response databases can be seen in Fig. 8.

CONCLUSIONS

The Kashmir valley has witnessed devastating earthquakes in the past and can occur in the future too. The seismic gap produced by the large magnitude earthquakes in the basin has made people reluctant to consider the seismic guidelines for the infrastructural setup. Further, the gap between the seismologists and engineers has amplified the developmental policies related to the risk-based design decisions in the Kashmir

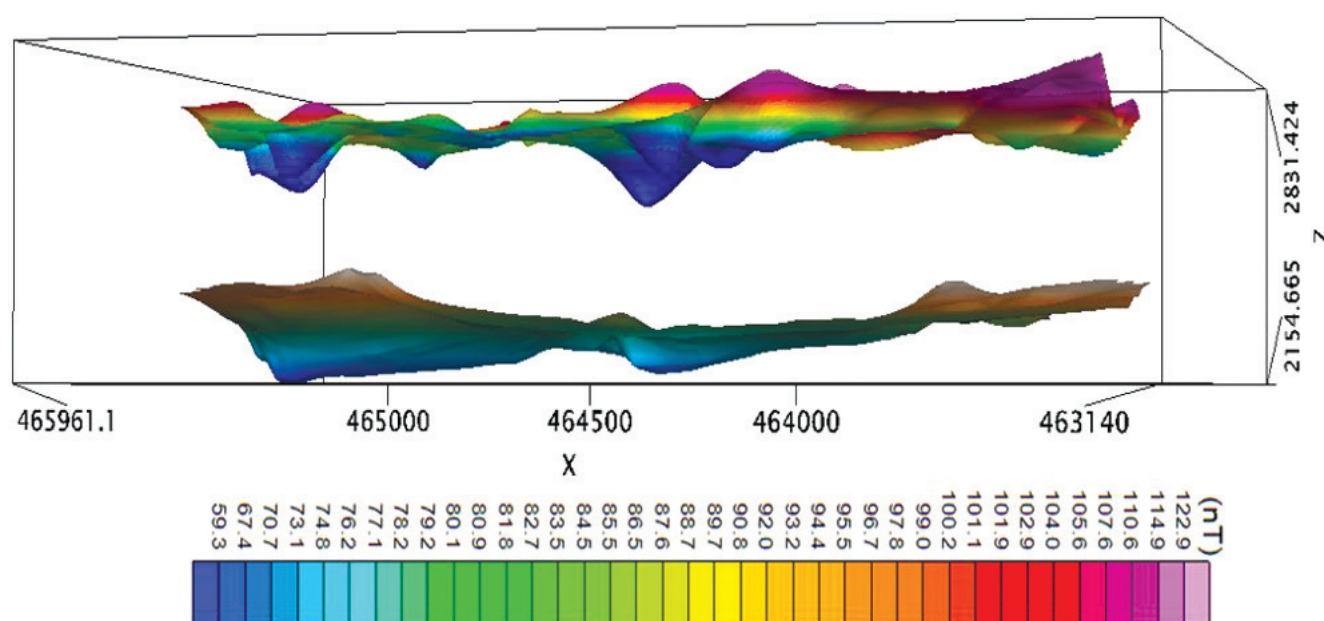


Fig. 7. The map represents the predicted Susceptibility grid and topographic view of Riyar gridded magnetic data.

Рис. 7. Карта прогнозируемой сетки восприимчивости и топографический вид магнитных данных Riyar с привязкой к сетке.

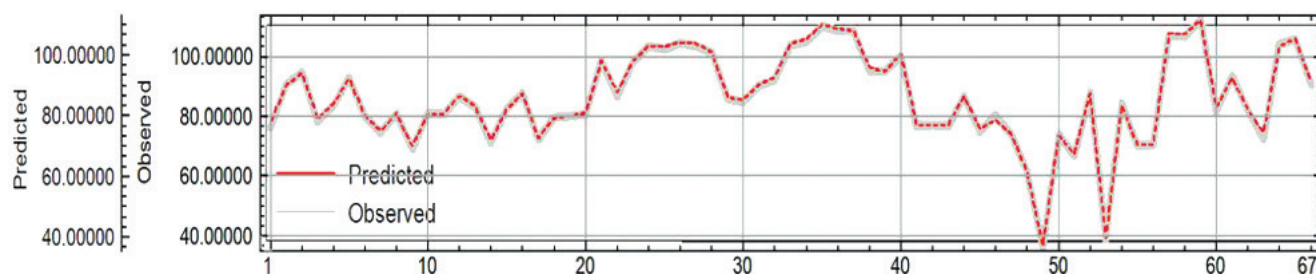


Fig. 8. The map represents the $(d^{obs} - d^{pred})$ for inversion test and a comparison of the profiles.

The observed data profile is grey with the predicted data profile overlaid in red.

Рис. 8. Карта, представляющая $(d^{obs} - d^{pred})$ для проверки инверсии и сравнения профилей.

Наблюдаемый профиль данных выделен серым, а прогнозируемый перекрывается красным.

valley. The magnetic data and inversion models suggest that the observed total magnetic intensity anomalies related to the Balapur fault are accurate with the accuracy factor of 0.002 and produce visible subsurface magnetization constraints. The study suggests that the faults are directly associated with magnetic minima's and are due to the oxidation by invading hydraulic fluids at fracture zones. The inversion results show the clear evidence of Balapur fault at the central Kashmir. The fault has produced enough strain and its subsurface magnetization reflections are visible. The observed data were found averaging at 84.95 nT with a standard deviation of 13.59 nT. The predicted response was recorded averaging at 90 nT with the standard deviation of 19.5 nT. The fault mapping and investigations of fault characteristics using ground magnetic methods was found significant by appropriate field surveys and convenient interpretations and hence can be used for subsurface fault characterization.

REFERENCES

- Ahmad S., Bhat M.I. (2012) Tectonic geomorphology of the Rambhara basin, SW Kashmir Valley reveals emergent out-of-sequence active fault system. *Himal. Geol.*, **33**(2), 162-172.
- Ahmad S., Bhat M.I., Madden C., Bali B.S. (2014) Geomorphologic analysis reveals active tectonic deformation on the eastern flank of the Pir-Panjal range, Kashmir Valley, India. *Arab. J. Geosci.*, **7**(2225-2235). <https://doi.org/10.1007/s12517-013-0900-y>
- Arkani-Hamed J., Langel R.A., Purucker M. (1994) Magnetic anomaly maps of the Earth derived from POGO and Magsat data. *J. Geophys. Res.*, **99**:24075-24090.
- Blakely R.J. (1995) Potential theory in gravity and magnetic applications. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Cain J.C., Wang Z., Schmitz D.R., Meyer J. (1989) The geomagnetic spectrum for 1980 and core crustal separation. *Geophys. J.*, **97**: 443-447.
- Clifton R. (2015) Magnetic depths to basalts: extension of spectral depths method. *Explor. Geophys.*, **46**(3), 284-296. <https://doi.org/10.1071/EG13096>
- Clifton R. (2018) Magnetic depth transects of the Northern Territory. Northern Territory Geological Survey, Digital Information Package DIP 020.
- Cooper G.R.J. (2000) Gridding Gravity Data Using an Equivalent Layer. *Comput. Geosci.*, **26**(2), 227-233. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(99\)00089-8](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(99)00089-8)
- Cordell L. (1992) A Scattered Equivalent-Source Method for Interpolation and Gridding of Potential-Field Data in Three Dimensions. *Geophysics*, **57**(4), 629-636. <https://doi.org/10.1190/1.1443275>
- Dar A.M. (2015) An Approach of Remote Sensing and GIS for the Delineation of Lineaments in the Suru Valley (Ladakh Himalayas). *J. Remote Sensing GIS*, **4**(2), 4:144. <https://doi.org/10.4172/2469-4134.1000144>
- Dar A.M., Bukhari S.K. (2020) Characteristics of magnetic anomalies and subsurface structure constraints of Balapur fault in Kashmir basin, NW Himalaya. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **309**, 106599. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2020.106599>
- Dar A.M., Lasitha S. (2015) Application of Geophysical Ground Magnetic Method for the Delineation of Geological Structures: A Study in Parts of Villupuram District, Tamilnadu. *J. Geol. Geophys.*, **4**(3), 4:209. <https://doi.org/10.4172/jgg.1000209>
- Dar A.M., Lasitha S., Bukhari K., Yousuf M. (2017) Delineating Deep Basement Faults in Eastern Dharwar Craton through Systematic Methods of Geophysics and Remote Sensing vis-à-vis the Concerns of Moderate Seismicity. *J. Geogr. Nat. Disast.*, **7**(1), 7:184. <https://doi.org/10.4172/2167-0587.1000184>
- Dobrin M.B., Savit C.H. (1988) Introduction to Geophysical Prospecting. 4th Edition. McGraw-Hill, N. Y., 867 p.
- Ellis R., de Wet B., Macleod I.M. (2012) Inversion of magnetic data from remanent and induced sources. *Presented at the 22nd ASEG International Geophysical Conference*. Australia Society of Exploration Geophysicists.
- Emilia D.A. (1973) Equivalent Sources Used as an Analytic Base for Processing Total Magnetic Field Profiles. *Geophysics*, **38**(2), 339-348. <https://doi.org/10.1190/1.1440344>
- Gonzales W.D., Tsuritani B., Clua De Gonzales A. (1999) Interplanetary origin of geomagnetic storms. *Space Sci. Rev.*, **88**, 529-562. http://solid_earth.ou.edu/notes/potential/legendre.gif (Copyright 2004, J. Ahern)
- Grauch V.J.S., Hudson M.R., Manor S.A. (2000) Aeromagnetic signatures of intrabasinal faults, Albuquerque basin, New Mexico: Implications for layer thickness and magnetization: SEG Technical Program Expanded Abstracts, 363-366.
- Henkel H., Guzman M. (1977) Magnetic feature of fracture zones. *Geoexploration*, **15**(3), 173-181.
- Jackson A., Jonkers A.R.T., Walker M.R. (2000) Four centuries of geomagnetic secular variation from historical records. *Philos. T. Roy Soc. A.*, **358**(1768), 957-990. <https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0569>
- Kivior I. (1996) A geophysical study of the structure and crustal environment of the Poldia Rift, South Australia. Ph.D. thesis. Department of Geology and Geophysics. The University of Adelaide.
- Kono M., Roberts H.R. (2002) Recent geodynamo simulations and observations of the geomagnetic field. *Rev. Geophys.*, **40**(4), 4-1-4-53. <https://doi.org/10.1029/2000RG000102>
- Kowalczyk P., Oldenburg D., Phillips N., Nguyen T.H., Thomson V. (2010) Acquisition and analysis of the 2007-2009 geoscience bc airborne data: Australian Society of Exploration Geophysicists – PESA Airborne Gravity Workshop.
- Lanza R., Meloni A. (2006) The Earth's Magnetism: An Introduction for Geologists. N. Y., Berlin: Springer, 278 p.
- Lelievre P.G., Oldenburg D.W. (2009) A 3d total magnetization inversion applicable when significant, complicated remanence is present. *Geophysics*, **74**(3), L21-L30.
- Li Y., Shearer S., Haney M., Dannemiller N. (2010) Comprehensive approaches to 3d inversion of magnetic data affected by remanent magnetization. *Geophysics*, **75**(1), L1-L11.
- Liu S., Hu X., Liu T., Feng J., Gao W., Qiu L. (2013) Magnetization vector imaging for borehole magnetic data based on magnitude magnetic anomaly. *Geophysics*, **78**(6), D429-D444.

- Madden C., Ahmad S., Meigs A. (2011) Geomorphic and paleoseismic evidence for late Quaternary deformation in the southwest Kashmir Valley, India: Out of-sequence thrusting, or deformation above a structural ramp? *Amer. Geophys. Union Abstr.*, T54B-07.
- Malin S.R.C., Barraclough D.R. (1982) 150th anniversary of Gauss's first absolute magnetic measurement. *Nature*, **297**, 285.
- Martinez C., Li Y. (2015) Lithologic characterization using airborne gravity gradient and aeromagnetic data for mineral exploration: A case study in the Quadrilatero' Ferr'ifero, Brazil: Interpretation.
- Meixner A.J., Johnston S. (2012) An iterative approach to optimising depth to magnetic source using the spectral method. ASEG 22nd Geophysical Conference and Exhibition, Brisbane 2012.
- Mendonca C.A., Silva J.B.C. (1994) The Equivalent Data Concept Applied to the Interpolation of Potential Field Data. *Geophysics*, **59**(5), 722-732. <https://doi.org/10.1190/1.1443630>
- Mendonca C.A., Silva J.B.C. (1995) Interpolation of Potential-Field Data by Equivalent Layer and Minimum Curvature: A Comparative Analysis. *Geophysics*, **60**(2), 399-407. <https://doi.org/10.1190/1.1443776>
- Phillips J.D. (2014) Using vertical Fourier transforms to invert potential-field data to magnetization or density models in the presence of topography. *SEG Technical Program Expanded Abstracts 2014*, 1339-1343. <https://doi.org/10.1190/segam2014-0226.1>
- Pilkington M. (2016) Resolution measures for 3D magnetic inversions. *Geophysics*, **81**(2), J15-J23. <https://doi.org/10.1190/GEO2015-0081.1>
- Pilkington M., Beiki M. (2013) Mitigating remanent magnetization effects in magnetic data using the normalized source strength. *Geophysics*, **78**(3), J25-J32. <https://doi.org/10.1190/geo2012-0225.1>
- Pilkington M., Keating P. (2004) Contact mapping from gridded magnetic data—a comparison of techniques. *Explor. Geophys.*, **35**(4), 306-311. <https://doi.org/10.1071/EG04306>
- Sharma P.V. (1997) Environmental and engineering geophysics. Cambridge University Press. Cambridge, UK.
- Silva J.B.C. (1986) Reduction to the Pole as an Inverse Problem and Its Application to Low-Latitude Anomalies. *Geophysics*, **51**(2), 369-382. <https://doi.org/10.1190/1.1442096>
- Spector A., Grant F.S. (1970) Statistical models for interpreting aeromagnetic data. *Geophysics*, **35**(2), 293-302.
- Sun J., Li Y. (2011) Geophysical inversion using petrophysical constraints with application to lithology differentiation. 81st SEG Annual Meeting, 2644-2648.
- Telford W.M., Geldhart L.P., Sheriff R.E. (1990) Applied Geophysics (second ed.). Cambridge University Press, Cambridge, 770 p.
- Tontini F.C., Cocchi L., Carmisciano C. (2006) Depth-to-the-bottom optimization for magnetic data inversion: Magnetic structure of the Latium volcanic region, Italy. *J. Geophys. Res.*, **111**(B11), B11104. <https://doi.org/10.1029/2005JB004109>
- Valet J.P. (2003) Time variations in geomagnetic intensity. *Rev. Geophys.*, **41**(1), 4:1-44. <https://doi.org/10.1029/2001RG000104>

ЛИТОСФЕРА Том 23 № 2

Март–Апрель 2023

ISSN 1681-9004 (Print)
ISSN 2500-302X (Online)

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого
Уральского отделения Российской академии наук

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-77043 от 21 октября 2019 г.
в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций

Редактор-корректор: Н.М. Катаева, М.О. Тюлюкова
Оригинал-макет Н.С. Глушковой
Макет обложки А.Ю. Савельевой

РИО ИГГ УрО РАН № 119	Дата выхода в свет 28.04.2023	Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$	Печать офсетная
Усл. печ. л. 19,75	Уч.-изд. л. 19,75	Тираж 70	Свободная цена
			Заказ _____

Институт геологии и геохимии УрО РАН	Екатеринбург, 620110, ул. Академика Вонсовского, 15
--------------------------------------	---

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии
ООО Универсальная Типография “Альфа Принт”
Адрес типографии:
620049, г. Екатеринбург, переулок Автоматики, 2ж
Тел.: 8 (800) 300-16-00
www.alfaprint24.ru

LITHOSPHERE (Russia) Vol. 23 No. 2

March–April 2023

ISSN 1681-9004 (Print)
ISSN 2500-302X (Online)

Founder
The Federal State Institution of Science
the Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry
Russian Academy of Sciences Ural Branch

Registration certificate PI No. FS77-77043 from October 21, 2019
Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology
and Mass Media

Editor-corrector: N.M. Kataeva, M.O. Tulukova
Original-layout N.S. Glushkova
Cover layout A.Yu. Savelieva

IPD IGG UB RAS № 119	Signed in print 28.04.2023	Format 60 × 84½	Offset print
Cond. print. sh. 19,75	Found.-publ. sh. 19,75	Circulation 70	Free price
			Order _____

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS	15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110
--	---

Printed from the ready-made original layout in typography
OOO Universal Printing House “Alpha Print”
Printing house address:
2ж Automation Lane, Ekaterinburg 620049
Тел.: 8 (800) 300-16-00
www.alfaprint24.ru