

ISSN 2500-302X (Online)

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

# ЛИТОСФЕРА

Том 25    № 5    2025    Сентябрь—Октябрь

Основан в 2001 году  
Выходит 6 раз в год

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

# LITHOSPHERE (Russia)

Volume 25    No. 5    2025    September—October

Founded in 2001  
Issued 6 times a year

## Литосфера, 2025. Том 25, № 5

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; 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, ИНГГ 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; 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. Нечехин, 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; 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; Г.А. Петров, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Е.В. Пушкарев, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.И. Силаев, ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, 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](mailto:lithosphere@igg.uran.ru)

© Институт геологии и геохимии УрО РАН

© Авторы статей

## Lithosphere (Russia), 2025. Volume 25, No. 5

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, Syktyvkar, 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); 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 Geological Sciences, China); Viktor M. Necheukhin (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); 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); Georg A. Petrov (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Evgenii V. Pushkarev (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Valerii I. Silaev (Institute of Geology, Komi SC UB of RAS, Syktyvkar, 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](mailto:lithosphere@igg.uran.ru)  
Website: <http://lithosphere.ru>

© Institute of Geology and Geochemistry

© Authors of articles



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 25, № 5, 2025

Минерагения современного континентального карбонатообразования на территории Пермского края <i>Т. А. Уткина, Д. Е. Трапезников, И. И. Чайковский</i>	1007
К вопросу о взаимосвязи $\alpha^{\text{Al}}$ -индексов и отношений ряда редких и рассеянных элементов – индикаторов состава пород на палеоводосборах (на примере глинистых пород рифея и венда Южного и Среднего Урала и Шкаповско-Шиханской впадины) <i>А. В. Маслов</i>	1023
Урукульско-покровский риолит-трахириолитовый комплекс (Средний Урал): новые геохимические данные <i>Е. Н. Волчек, С. В. Прибавкин, В. С. Червяковский</i>	1041
U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датировки цирконов из песчаников басинской свиты ашинской серии венда Южного Урала и возраст пород питающих провинций <i>Н. Д. Сергеева, Т. С. Зайцева, А. Б. Кузнецов, В. Н. Пучков, С. А. Дьякова, Б. М. Гороховский, Ю. В. Плоткина</i>	1053
Петрогенезис и геодинамический режим монзонитовых и гранитовых массивов Балбукского ареала (Южный Урал) по данным валовой геохимии, Sr-Nd изотопии и Rb-Sr геохронологии <i>И. Р. Рахимов, А. А. Самигуллин, В. В. Холоднов, Е. С. Шагалов</i>	1074
Физико-химические модели низкотемпературного взаимодействия морской воды и базальтового стекла в присутствии $\text{CO}_2$ и $\text{CH}_4$ <i>В. В. Масленников, Г. А. Третьяков</i>	1104
Геохимия вторичных кварцитов и проблема литиевого обогащения ассоциируемых с ними пород о-ва Б. Тютерс (Финский залив, Россия) <i>Е. Н. Терехов, А. Б. Макеев, О. И. Окина, М. А. Матвеев, А. С. Новикова</i>	1120
Минералы платиновой группы первичной ассоциации в россыпи р. Большой Сап (Средний Урал) и проблема индикаторного значения осмий-рутениевого тренда составов природных Os-Ir-Ru сплавов <i>В. В. Мурзин, К. Н. Малич, А. Ю. Кисин</i>	1142
Влияние условий минералообразования на распределение примесей Ge и Ti в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля <i>Л. Т. Раков, В. Ю. Прокофьев, В. А. Коваленкер, Е. А. Минервина, Л. Д. Зорина</i>	1161
Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 2. Серпентиниты рудопроявления Клара <i>М. О. Булах, И. А. Бакшеев, В. О. Япаскурт</i>	1176
Теплопотери зданий и формирование подземного городского острова тепла <i>Д. Ю. Демежко, Б. Д. Хацкевич, Н. Р. Факаева, А. А. Горностаева, А. Н. Антипин</i>	1201

# Contents

---

## Volume 25, No. 5, 2025

---

Minerageny of modern continental carbonates in the Perm Region <i>T. A. Utkina, D. E. Trapeznikov, I. I. Chaikovskiy</i>	1007
On the relationship between $\alpha^{\text{Al}}$ indices and the ratios of a number of trace elements – indicators of rock composition in paleo-catchments (on the example of the Riphean and Vendian clay rocks of the Southern and Middle Urals and the Shkapovo-Shikhan depression) <i>A. V. Maslov</i>	1023
Urukul-Pokrovsky rhyolite-trachyrhyolite complex (Middle Urals): New geochemical data <i>E. N. Volchek, S. V. Pribavkin, V. S. Chervyakovskiy</i>	1041
U-Th-Pb (LA-ICP-MS) dating of zircons from sandstones of the Basu Formation of the Vendian Asha Series of the Southern Urals and the age of rocks in the distributive province <i>N. D. Sergeeva, T. S. Zaitseva, A. B. Kuznetsov, V. N. Puchkov, S. A. Dyakova, B. M. Gorokhovskiy, Yu. V. Plotkina</i>	1053
Petrogenesis and geodynamic regime of monzonite and granite massifs of the Balbuk area (Southern Urals) according to whole-rock geochemistry, Sr-Nd isotopy, and Rb-Sr geochronology <i>I. R. Rakhimov, A. A. Samigullin, V. V. Kholodnov, E. S. Shagalov</i>	1074
Physicochemical models of low-temperature seawater–basaltic glass interaction in the presence of CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> <i>V. V. Maslennikov, G. A. Tret'yakov</i>	1104
Geochemistry of secondary quartzites and the problem of lithium enrichment of associated rocks in the Bolshoy Tyuters island (Gulf of Finland, Russia) <i>E. N. Terekhov, A. B. Makeev, O. I. Okina, M. A. Matveev, A. S. Novikova</i>	1120
Primary platinum-group minerals in the placer of the Bol'shoy Sap River (Middle Urals) and the problem of the indicator value of the osmium-ruthenium trend for the compositions of natural hexagonal Os-Ir-Ru alloys <i>V. V. Murzin, K. N. Malitch, A. Yu. Kissin</i>	1142
Influence of mineral formation conditions on the distribution of Ge and Ti impurities in quartz of Darasun gold deposits <i>L. T. Rakov, V. Yu. Prokofiev, V. A. Kovalenker, E. A. Minervina, L. D. Zorina</i>	1161
Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Part 2. Serpentinites of the Klara ore occurrence <i>M. O. Bulakh, I. A. Baksheev, V. O. Yapaskurt</i>	1176
Heat losses from buildings and formation of underground urban heat islands <i>D. Yu. Demezhko, B. D. Khatskevich, N. R. Fakaeva, A. A. Gornostaeva, A. N. Antipin</i>	1201

---

УДК 553.636:550.845

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-5-1007-1022

## Минерагения современного континентального карбонатообразования на территории Пермского края

Т. А. Уткина, Д. Е. Трапезников, И. И. Чайковский

Горный институт УрО РАН, 614007, г. Пермь, ул. Сибирская, 78А, e-mail: tatyanaak89@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2024 г., принята к печати 14.01.2025 г.

**Объект исследования.** Месторождения и проявления известковых туфов и гаж, родниковые воды с повышенной минерализацией (более 1 г/дм<sup>3</sup>). **Цель.** Выявление особенностей минерагении континентального карбонатообразования. **Материалы и методы.** Анализ базы данных химического состава родниковых вод, составленной по результатам гидрогеологических съемок 1966–1992 гг. масштаба 1 : 200 000 на территории Пермского края и Каталога месторождений и проявлений полезных ископаемых Пермского края. Интерпретация цифровой модели рельефа для выявления неотектонических элементов. **Результаты.** Реконструирована минерагеническая модель континентального карбонатообразования, включающая: а) мобилизацию кальция подземными водами на поднятиях, сложенных карбонатно-сульфатными эвапоритами, и разгрузку подземных вод в прилегающих опускающихся блоках, благоприятных для медленного течения поверхностных вод; б) существенно хемогенное отложение субаэральных покровов известковых туфов на месте излияния родников, преимущественно биохимическое осаждение аквальных залежей гаж и торфогаж в обстановках озер, стариц и меандрирующих рек, благоприятных для жизнедеятельности растений и живых организмов. **Выводы.** Проведено районирование месторождений гаж и родников на неотектонической основе, показан наибольший вклад сульфатных кальциевых вод в формирование залежей агрокарбонатов, рассчитано максимально возможное количество хемогенного и биогенного карбоната кальция, которое может осадиться из отдельных родников за 100 лет, составляющее 0.0001–1 млн т.

**Ключевые слова:** континентальное карбонатообразование, минерагения, гаж, геохимия подземных вод, Пермский край

### Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-17-20007

## Minerageny of modern continental carbonates in the Perm Region

Tatyana A. Utkina, Danil E. Trapeznikov, Ilya I. Chaikovskiy

Mining Institute, UB RAS, 78A Sibirskaya st., Perm 614007, Russia, e-mail: tatyanaak89@mail.ru

Received 28.11.2024, accepted 14.01.2025

**Research subject.** Deposits and occurrences of calcareous tufa, spring waters with a mineralization of more than 1 g/dm<sup>3</sup>. **Aim.** Identification of the minerageny features of continental carbonate formation. **Materials and methods.** An analysis of the chemical composition of spring waters database compiled on the basis of hydrogeological surveys conducted in 1966–1992 at a scale of 1:200 000 in the Perm Region and the Catalogue of Deposits and Occurrences of Minerals of the Perm Region. Interpretation of the digital elevation model to identify neotectonic elements. **Results.** A mineragenic model of continental carbonate formation was reconstructed, including: (a) mobilization of calcium by underground waters on lifted blocks composed of carbonate-and-sulphate evaporites and groundwater discharge in adjacent trough blocks favorable for the slow flow of surface water; (b) essentially chemical deposition of subaqueous calcareous tufa at the site of groundwater discharge mainly biochemical precipitation of aquatic calcareous tufa in the lake, oxbow lakes and meandering rivers, favorable for the activity of plants and living organisms. **Conclusions.** The zoning of calcareous tufa deposits on a neotectonic basis was carried out. The greatest contribution of sulphate calcium waters to the formation of calcareous tufa deposits was shown. The maximum possible quantity of chemogenic and biogenic calcium carbonate that can precipitate from individual springs in 100 years was calculated, amounting to 0.0001–1 million tons.

**Keywords:** continental carbonates, minerageny, geochemistry of groundwater, Perm Region

### Funding information

The research was carried out within the framework of the project No. 24-17-20007 of the Russian Science Foundation

**Для цитирования:** Уткина Т.А., Трапезников Д.Е., Чайковский И.И.. (2025) Минерагения современного континентального карбонатообразования на территории Пермского края. *Литосфера*, 25(5), 1007-1022. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1007-1022>. EDN: FUASCZ

**For citation:** Utkina T.A., Trapeznikov D.E., Chaikovskiy I.I. (2025) Minerageny of modern continental carbonates in the Perm Region. *Lithosphere (Russia)*, 25(5), 1007-1022. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1007-1022>. EDN: FUASCZ

## ВВЕДЕНИЕ

В Пермском крае известны многочисленные месторождения и проявления известкового туфа, гажи (нелитифицированного карбоната кальция) и торфогажи (смеси гажи и торфа), разведанные запасы которых оцениваются в 26 млн т, что составляет почти пятую часть от таковых в Российской Федерации. Фаунистическими и радиологическими методами установлено (Кокаровцев, 1992), что они сформировались за последние 10–12 тыс. лет и являются продуктом значительного по масштабу современного процесса континентального карбонатообразования. Изучение карбонатных образований позволило показать, что их строение и структура зависят от фациальных обстановок. Так литифицированные известковые туфы отлагаются преимущественно в субэвальных обстановках родников (как, например, на водопаде Плакун Суксунского р-на), а рыхлые гаж и торфогаж – в аквальных. Данное положение находит подтверждение и в работах, посвященных изучению пресноводных карбонатов по всему миру (Pentecost, 2005; Perri et al., 2012; Auqué et al., 2014; Arenas-Abad, 2022; и др.).

Структурный анализ карбонатного материала месторождений гажи в Пермском крае показал, что его основная масса представлена пелитоморфным и кристаллическим кальцитом, кальцинированными растительными остатками, раковинами моллюсков и остракод, гилогонитами харовых водорослей (Кокаровцев, 1992). Изотопный состав кальция ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -8.2...-12.4\text{‰}$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 17.0-8.6\text{‰}$ ) отражает биохимическую природу в отличие от обогащенных тяжелым изотопом углерода травертинов, сформировавшихся из горячих источников (Силаев и др., 2008; Чайковский, 2011). Важная роль водной растительности и микробиоты в формировании карбонатов подчеркивается и во многих современных работах: микроорганизмы способны абсорбировать из воды кальций даже тогда, когда она не насыщена для абиогенной садки карбонатов (Rogerson et al., 2008; Pedley et al., 2009; Каткова и др., 2019). В связи со слабой степенью литификации гажи и торфогажи активно использовались в качестве агрокарбонатов для известкования почв и в качестве комплексного удобрения как в СССР, так и за рубежом.

На образование континентальных карбонатов из холодных маломинерализованных вод существует две точки зрения. Согласно первой, отложение карбонатов происходит в результате насыщения воды карбонатом кальция в процессе проявившегося гидролиза алюмосиликатов в присутствии  $\text{CO}_2$  биогенного генезиса (Shvartsev et al., 2007). Вторая гипотеза связывает осаждение пресноводных карбонатов с дегазацией растворенной угольной кислоты и обусловленным ею уменьшением раствори-

мости карбоната кальция (Кокаровцев, 1992; Перельман, Касимов, 1999). Изучение пресноводных карбонатов (Страхов, 1954; Каткова и др., 2019; Auqué et al., 2023; Fubelli, Dramis, 2023) позволило показать, что основными факторами континентального карбонатообразования являются теплый гумидный климат, благоприятный для биогенного осаждения извести (организмы с известковым скелетом, фотосинтезирующие растения и сульфатредуцирующие бактерии, создающие неустойчивый углекислотный режим), высококальциевые воды (сульфатного и сульфатно-хлоридного состава), а также опускание территории, обеспечивающее наличие медленно текущих рек и слабопроточных водоемов. Использование данных факторов дало возможность В.К. Кокаровцеву (1992) выделить на территории Пермского края перспективные площади, благоприятные для осаждения агрокарбонатов, однако закономерности их распространения выявлены не были. Для полного понимания любого процесса образования минерального месторождения необходимы данные о рудобразующей структуре, источнике вещества, механизмах его мобилизации и концентрирования (Овчинников, 1988).

ОБЩАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ  
ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРМСКОГО КРАЯ

Процессы формирования химического состава подземных вод Пермского края, из которых возникают современные агрокарбонаты, обусловлены широким развитием в зоне активного водообмена кальцийсодержащих пород. Площадь их развития определяется тектоническим строением Пермского края, в пределах которого с запада на восток выделяются четыре крупные тектонические единицы: Восточно-Европейская платформа, Предуральский краевой прогиб, Западно-Уральская зона складчатости и Центрально-Уральское поднятие. В пределах первых двух геоструктур, кроме вскрывающихся на северо-западе нелитифицированных триасовых красноцветов и юрских морских песков, на земную поверхность выходят отложения нижней перми, представленные уржумскими и казанскими красноцветами, пестроцветами шешминского и глинисто-карбонатными породами соликамского горизонтов уфимского яруса, а также иренскими эвапоритами кунгурского яруса. Все кунгурские породы содержат гипсы (или ангидриты), доломиты и обнажаются на приподнятой окраине Восточно-Европейской платформы (Пермский свод, Бымско-Кунгурская моноклираль и Башкирская вершина), где за счет выветривания они преобразованы в остаточные карбонатные брекчии (Горбунова и др., 1992).

В Западно-Уральской зоне складчатости на поверхность выходят преимущественно морские об-

разования: артинские, ассельские и сакмарские известняки и доломиты, каменноугольные известняки, девонские терригенные и карбонатные породы, силурийские и ордовикские известняки. Центрально-Уральское поднятие с поверхности сложено вендскими и рифейскими терригенными и метаморфизованными породами с незначительным объемом карбонатных пород.

Таким образом, тектоническая история региона предопределила неравномерное распределение пород, которые могут выступать в качестве источника кальция подземных вод. На востоке Пермского края это типично морские скальные ордовикско-нижнепермские известняки Западно-Уральской зоны складчатости и Центрально-Уральского поднятия, а на юге края – более склонные к выщелачиванию нижнепермские эвапоритовые карбонатно-сульфатные толщи с пористыми и пелитоморфными известняками и доломитами.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для количественной оценки масштаба современного карбонатообразования и оценки минералогического потенциала родниковых вод региона использовался комплекс гидрохимических индексов (насыщения воды карбонатом и сульфатом кальция, агрессивной способности подземных вод к сульфатным породам, коэффициент концентрирования).

В качестве основы гидрохимических исследований послужили анализы родниковых вод, выполненные в рамках гидрогеологических съемок масштаба 1 : 200 000 листов Р-40-XXVII, XXVIII, Р-40-XXXI, XXXII, Р-40-XXXIII, XXXIV, О-40-I–О-40-IV, О-40-VII–О-40-X, О-40-XIII–О-40-XVI, О-40-XIX–О-40-XXII, О-40-XXV–О-40-XXVIII, О-40-XXXI–О-40-XXXIV, проводимых под руководством В.И. Мошковского (1965, 1968, 1970, 1972, 1973 гг.), Е.А. Иконникова (1966, 1969, 1972, 1978, 1981 гг.), Е.А. Боброва (1966 г.), В.А. Поповцева (1968 г.), Г.Н. Беляева (1971 г.), С.В. Заякина (1974 г.), А.Г. Мелехова (1975 г.), И.М. Синицина (1976, 1977, 1978 гг.), А.В. Ревина (1985, 1988 гг.), В.П. Куликова (1992 г.). Вся имеющаяся информация по параметрам подземных вод родников собрана в единый банк гидрохимических данных.

В зависимости от степени минерализации подземных вод (по В.И. Вернадскому) родники классифицированы на пресные (слабоминерализованные) с минерализацией до 1 г/дм<sup>3</sup> (12 710 источников), солоноватые – 1–10 г/дм<sup>3</sup> (300) и соленые – 10–50 г/дм<sup>3</sup> (8). Для дальнейшей обработки использовались только анализы родниковых вод с солоноватыми и солеными водами, в которых определены основные катионы и анионы (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>), имеется информация по pH, дебиту и температуре.

Для оценки уровня накопления (концентрирования) элементов в воде использовался коэффициент концентрирования (K<sub>к</sub>), определяемый по формуле:

$$K_k = C_i / C_{\phi},$$

где C<sub>i</sub> – концентрация ионов в воде, мг/д<sup>3</sup>; C<sub>φ</sub> – фоновое содержание этого элемента, мг/д<sup>3</sup>. При расчете за фоновые концентрации были приняты данные по среднему составу подземных вод выщелачивания умеренного климата (Shvartsev, 2008).

При расчете степени насыщения подземных вод сульфатом кальция использовалась методика Скиллмена – Мак-Дональда – Стиффа (Skillman et al., 1969; Бриков, Маркин, 2018), в основе которой лежат определение равновесной концентрации сульфата кальция, находящейся в зависимости от ионной силы и температуры раствора, и сравнение ее с фактической концентрацией сульфата кальция в воде. Равновесная концентрация (S, мг-экв/дм<sup>3</sup>) рассчитывалась по формуле:

$$S = 1000 \sqrt{X^2 + 4 \cdot \text{PP}_{\text{CaSO}_4}^I} - X,$$

где X – избыточная концентрация, равная абсолютной величине разности между концентрациями катиона и аниона, моль/дм<sup>3</sup>; PP<sub>CaSO<sub>4</sub></sub><sup>I</sup> – произведение растворимости сульфата кальция в зависимости от ионной силы и температуры раствора.

Кроме того, для подземных вод рассчитан индекс насыщения раствора (SI) сульфатом кальция, позволяющий оценить возможность его выпадения в осадок (при SI ≤ 0 осадок не образуется, при SI > 0 осадкообразование возможно):

$$\text{SI}_{\text{CaSO}_4} = \lg \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot (f^{\pm})^2}{\text{PP}_{\text{CaSO}_4}^I},$$

где [Ca<sup>2+</sup>], [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] – концентрации ионов, моль/дм<sup>3</sup>; PP – произведение растворимости; f<sup>±</sup> – коэффициенты активности ионов.

Для прогноза выпадения в осадок карбоната кальция использовалось эмпирическое уравнение Ланжелье (Langelier, 1936), позволяющее рассчитать индекс насыщения воды карбонатом кальция:

$$\text{SI}_{\text{CaCO}_3} = \text{pH} - \text{pH}_s = \text{pH} - (\text{pK}_2' - p \text{PP}_{\text{CaCO}_3} + \text{pa}_{\text{Ca}^{2+}} + \text{pa}_{\text{HCO}_3^-}),$$

где pH – фактическое значение водородного показателя воды; pH<sub>s</sub> – значение водородного показателя воды, находящейся в равновесии с твердым CaCO<sub>3</sub> при данных концентрациях Ca<sup>2+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; K<sub>2</sub> – константа диссоциации угольной кислоты второй ступени; PP<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> – произведение растворимости CaCO<sub>3</sub>; a<sub>Ca<sup>2+</sup></sub> – активность кальция; a<sub>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> – активность гидрокарбонат-иона; p означает отрицательный десятичный логарифм величины, стоящей под знаком.

Для подземных вод родников с SI > 0 произведен расчет максимального количества сульфата

и карбоната кальция, которое может выделиться в осадок, по следующим формулам (Бриков, Маркин, 2018):

$$M_{\text{CaSO}_4} \text{ (в мг/дм}^3\text{)} = 500 \cdot M_w \cdot ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}] - \sqrt{([\text{Ca}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}])^2 + 4 \cdot \text{PP}_{\text{CaSO}_4} / (f^{\pm})^2});$$

$$M_{\text{CaCO}_3} \text{ (в мг/дм}^3\text{)} = 500 \cdot M_w \cdot ([\text{Ca}^{2+}] + [\text{HCO}_3^-] - \sqrt{([\text{Ca}^{2+}] - [\text{HCO}_3^-])^2 + 4 \cdot \text{PP}_{\text{CaCO}_3} / (f^{\pm})^2},$$

где  $M_w$  – молекулярная масса соединения;  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  – концентрации ионов, моль/дм<sup>3</sup>; PP – произведение растворимости;  $f^{\pm}$  – коэффициенты активности ионов.

Поскольку углекислородное дыхание растений и бактериальная сульфатредукция создают благоприятные условия для осаждения карбоната кальция даже в кислой среде (Mercedes-Martín et al., 2020), был произведен расчет максимального количества карбоната кальция, которое может выпасть в осадок биохимически. К нему приравнивался весь кальций (гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный), оставшийся после химической садки.

Для выявления структурно-тектонического и литологического контроля родников, проявлений и месторождений агрокарбонатов проводилось сопоставление с тектоническими и неотектоническими элементами, полями развития карстующихся пород, которые могут выступать в качестве источника кальция подземных вод. Контурные структур приведены в соответствии с тектоническим районированием Пермского края (Проворов, 1973), поля развития карстующихся пород заимствованы у К.А. Горбуновой с соавторами (1992). Неотектонические элементы (линеAMENTы и знаки перемещения блоков) выделены нами при интерпретации цифровой модели рельефа, подготовленной по материалам космической радарной съемки (сайт Viewfinderpanoramas.org).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Гидрохимическая характеристика родниковых вод

Использование классификации О.А. Алекина (1953) позволило выделить три класса подземных и родниковых вод: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные (рис. 1а). В пределах классов по преобладающему катиону выделены три группы (кальциевые, магниевые и натриево-калиевые), статистическая характеристика которых приведена в табл. 1. В пределах Пермского края среди подземных вод родников с минерализацией более 1 г/дм<sup>3</sup> магниевая группа отсутствует в гидрокарбонатном и хлоридном классах.

**Класс – гидрокарбонатные воды.** Здесь по преобладающему катиону выделены две группы: кальциевые и натриево-калиевые (см. рис. 1б). По характеру выхода на поверхность они относятся к нисходящим (безнапорным) родникам, за исключением единичных восходящих в группе кальциевых.

**Гидрокарбонатные кальциевые воды** характеризуются нейтральной средой и минерализацией 998.6–1347.9 мг/дм<sup>3</sup>. Коэффициенту концентрирования свойственны повышенные значения для  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $M_e = 7.23$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  (13.31), тогда как уровень накопления  $\text{HCO}_3^-$  (1.30),  $\text{Cl}^-$  (1.31),  $\text{Mg}^{2+}$  (0.49) и  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  (1.51) близок к фоновому либо ниже него. Воды характеризуются увеличенной растворяющей способностью к ангидриту, о чем свидетельствуют отрицательные значения SI (–0.5...–1.1) и низкая насыщенность сульфатом кальция – до 3.83%.

Расчет степени насыщения вод карбонатом кальция показал, что для большинства вод (80% родников) SI > 0, что говорит о возможности выпадения карбоната кальция в осадок: максимально возможное количество хемогенного карбоната кальция, которое может осадиться за 100 лет из одного родника, составляет 1.8–47.1 тыс. т. Более высокие значения предполагаются для биогенного карбоната (1.2–51.6 тыс. т).

Гидрокарбонатные натриево-калиевые воды разгружаются лишь в трех родниках, характеризуются нейтральными значениями pH. Отмечен широкий диапазон значений коэффициентов концентрирования для  $\text{HCO}_3^-$  (0.71–4.49),  $\text{Ca}^{2+}$  (0.06–6.79) и  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.66–16.21), тогда как показатели  $K_k$  для  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$  варьируют в более узком диапазоне и близки к фоновым ( $K_k$  для  $\text{Cl}^-$  равен 0.67–1.32, для  $\text{Mg}^{2+}$  – 0.31–1.27). Во всех случаях воды отличаются очень высокими показателями коэффициента концентрации для  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  – 10.14–58.13, что позволяет говорить об интенсивном выщелачивании этих элементов из водовмещающих пород. О существенной растворяющей способности вод к ангидриту свидетельствует как низкая насыщенность сульфатом кальция (до 3.53 %), так и отрицательные значения  $\text{SI}_{\text{CaCO}_3}$ . Полученные результаты отражают крайне низкий минерагенический потенциал гидрокарбонатных натриево-калиевых вод.

**Класс – сульфатные воды** (см. рис. 1в). Источники сульфатных подземных вод являются нисходящими (48.01%), восходящими (44.04) и смешанными (7.95%).

Сульфатные кальциевые воды характеризуются широким диапазоном значений pH: на долю слабых (6.0–6.4) приходится 1.44% источников, нейтральных (6.5–7.5) – 83.03%, слабощелочных (7.6–8.5) – 15.53%. Различия в химическом составе вод обусловили и широкий диапазон вариации значений рассчитанных коэффициентов концентрирования для  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (0.87–2.03).

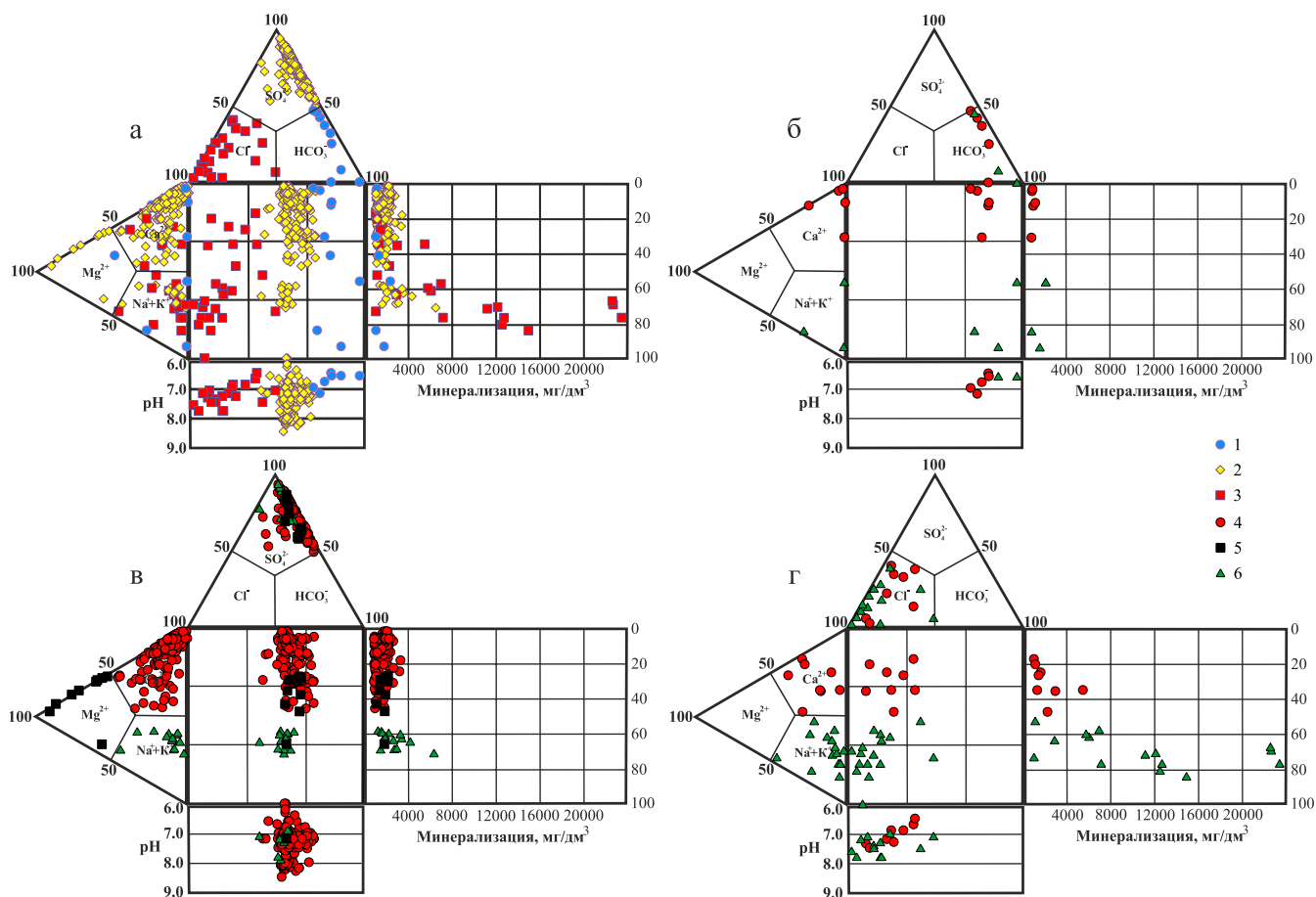


Рис. 1. Положение точек состава исследуемых вод на расширенной диаграмме С.А. Дурова (1948).

а – общая; б–г – для классов по преобладающему аниону (б – гидрокарбонатный, в – сульфатный, г – хлоридный). Цифрами обозначены классы (1 – гидрокарбонатный, 2 – сульфатный, 3 – хлоридный) и группы по преобладающему катиону (4 – кальциевая, 5 – магниевая, 6 – натриево-калиевая).

Fig. 1. Position of the points of the composition of the studied underground waters on the extended Durov's plot (1948).

а – general; б–г – for classes by the predominant anion (б – hydrocarbonate, в – sulphate, г – chloride). The numbers indicate the classes (1 – hydrocarbonate and carbonate, 2 – sulphate, 3 – chloride) and groups by the predominant cation (4 – calcium, 5 – magnesium, 6 – sodium-and-potassium).

Значения  $K_k$   $SO_4^{2-}$  и  $Ca^{2+}$  существенно выше – 18.74–114.99 и 1.04–16.73 соответственно.

Расчет растворяющей способности подземных вод по отношению к ангидритам показал, что практически все сульфатные кальциевые воды (исключением являются воды семи источников – 2.75%) характеризуются отрицательными значениями SI, что говорит об их агрессивной природе и невозможности выпадения  $CaSO_4$  в осадок: насыщенность сульфатом кальция не превышает 18.87%. Более сложная картина отмечается в отношении карбонатов кальция: отрицательные значения SI присущи только 20.9%, тогда для остальных вод  $SI > 0$ . Полученные данные о максимально возможном количестве карбоната кальция, ко-

торый может осадиться за 100 лет из одного родника, составляют 0.01–41.3 тыс. т ( $Me = 2.4$  тыс. т). Более высокие медианные значения получены для биогенного карбоната кальция (3.7 тыс. т).

Сульфатные магниевые воды характеризуются нейтральной средой. Воды данной группы имеют выдержанный химический состав, о чем свидетельствуют относительно низкие значения коэффициентов концентрации для всех компонентов, кроме ( $Na^+ + K^+$ ). Воды отличаются высоким уровнем концентрирования компонентов: медианные значения  $K_k$  ( $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Na^+ + K^+$ ) изменяются от 0.51 до 3.79;  $SO_4^{2-}$  – 50.55;  $Mg^{2+}$  – 12.79. Несмотря на такие высокие показатели, практически для всех проб получены отрицательные значения

Таблица 1. Основные статистические показатели подземных вод родников

Table 1. Main statistical indicators of groundwater springs

Параметр	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Нижняя квартиль	Верхняя квартиль	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
Класс – гидрокарбонатные воды; группа – кальциевые (n = 5)								
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	408.2	288.0	240.0	768.8	288.0	456.0	217.7	53.3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	131.2	131.6	0	225.0	119.6	179.6	84.4	64.3
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	35.2	20.8	10.4	106.4	13.9	24.4	40.2	114.2
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	408.4	509.6	225.5	528.0	262.0	517.0	151.0	37.0
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	15.4	8.0	3.0	45.5	3.2	17.0	17.8	115.9
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	130.6	40.0	6.9	363.3	38.4	204.6	151.4	115.9
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	1 131.9	1 098.8	998.6	1 347.9	1 046.8	0.1	136.0	12.0
pH	6.82	6.8	6.5	7.2	6.6	7.0	0.3	4.2
Температура, °C	6.9	7.0	4.0	10.5	4.5	8.4	2.7	39.4
Дебит, дм <sup>3</sup> /с	9.3	5.0	0.1	20.0	1.5	20	9.9	106.4
Насыщенность CaSO <sub>4</sub> , %	2.2	2.4	0	3.8	1.6	3.1	1.5	0.7
SI <sub>CaSO<sub>4</sub></sub>	-0.8	-0.7	-1.1	-0.5	-0.8	-0.6	0.2	0.3
SI <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	0.1	0	-0.2	0.5	-0.1	0.2	0.3	3.1
CaCO <sub>3</sub> хемоген., т/100 лет	21 553.9	18 607.7	1 859.8	47 140.5	6 047.3	34 114.3	20 890.1	1.0
CaCO <sub>3</sub> биоген., т/100 лет	25 386.0	24 324.2	1 253.3	51 660.4	9 776.5	39 933.7	22 727.8	0.9
Класс – гидрокарбонатные воды; группа – натриево-калиевые (n = 3)								
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	522.9	414.0	158.7	996.0	286.3	705.0	429.2	82.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	102.3	12.0	0	295.0	6.0	153.5	167.0	163.2
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	16.4	17.4	10.7	21.0	14.0	19.2	5.3	32.1
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	97.7	30.9	2.2	260.0	16.5	145.4	141.3	144.6
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	10.7	5.8	5.1	21.0	5.5	13.4	9.0	84.2
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	953.1	1 047.5	269.0	1 542.7	658.3	1 295.1	642.1	67.4
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	1 674.1	1 674.1	1 022.2	2 326.0	1 391.5	2 043.4	922.0	55.1
pH	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	0	0
Температура, °C	7.0	7.0	6.0	8.0	6.5	7.5	1.0	14.3
Дебит, дм <sup>3</sup> /с	3.4	4.0	0.2	6.0	2.1	5.0	2.9	86.7
Насыщенность CaSO <sub>4</sub> , %	1.2	0.1	0	3.5	0.1	1.8	2.0	164.2
SI <sub>CaSO<sub>4</sub></sub>	-2.9	-2.9	-3.0	-2.8	-3.0	-2.8	0.2	5.9
SI <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	-1.2	-1.5	-2.3	0	-1.9	-0.7	1.2	101.2
CaCO <sub>3</sub> хемоген., т/100 лет	*Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
CaCO <sub>3</sub> биоген., т/100 лет	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.	Н.О.
Класс – сульфатные воды; группа – кальциевые (n = 254)								
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	266.3	252.6	91.5	537.0	231.8	292.8	62.7	23.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	1 048.6	1 199.8	341.1	2 092.8	751.4	1 296.1	335.1	32.0
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	19.6	13.8	0.3	283.0	6.9	20.9	31.0	158.5
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	414.1	466.9	39.9	640.6	290.6	528.7	145.0	35.0
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	35.2	33.5	0.6	160.5	22.4	44.0	19.4	55.1
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	73.1	45.8	0.2	420.1	23.6	99.9	76.5	104.7
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	1 857.0	2 012.5	1 002.7	3 410.8	1 462.2	2 190.2	449.5	24.2
pH	7.3	7.2	6.0	8.5	7.0	7.5	0.4	5.6
Температура, °C	5.5	5.2	2.6	18.0	5.0	6.0	1.7	31.8
Дебит, дм <sup>3</sup> /с	13.5	1.5	0.1	500.0	0.3	8.0	42.6	316.4
Насыщенность CaSO <sub>4</sub> , %	7.9	7.8	3.7	18.9	7.0	8.3	2.1	26.0
SI <sub>CaSO<sub>4</sub></sub>	-0.3	-0.3	-1.1	0.1	-0.4	-0.2	0.2	67.0
SI <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	0.3	0.3	-1.0	1.4	0.1	0.6	0.4	131.4
CaCO <sub>3</sub> хемоген., т/100 лет	19 865.2	2 375.6	11.7	41 339.1	640.0	14 186.7	52 160.1	262.6
CaCO <sub>3</sub> биоген., т/100 лет	35 503	3 717.9	0.01	1 510 800	637.9	17 444.3	131 239.0	369.7



Таблица 1. Продолжение

Table 1. Continuation

Параметр	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Нижняя квартиль	Верхняя квартиль	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
Класс – сульфатные воды; группа – магниевые (n = 9)								
НCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	469.4	578.3	219.9	707.0	280.0	634.0	207.5	44.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	949.8	920.0	614.0	1 488.0	919.0	943.0	227.4	23.9
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	47.7	50.0	3.5	92.0	28.0	64.0	31.3	65.6
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	155.4	145.0	5.5	302.0	65.6	251.0	104.6	67.3
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	214.7	211.0	34.4	326.0	198.0	261.0	82.5	38.4
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	26.7	13.6	2.3	119.6	3.2	32.2	38.0	142.5
Минерализация, мг/л	1 863.8	1 983.0	1 242.8	2 287.2	1 562.9	2 039.3	355.4	19.1
pH	7.2	7.2	7.2	7.2	7.0	7.0	0	0
Температура, °C	5.9	6.0	4.5	10.0	5.0	6.0	1.6	27.4
Дебит, дм <sup>3</sup> /с	13.8	10.0	0.2	40.0	1.0	25.0	14.4	104.2
Насыщенность CaSO <sub>4</sub> , %	10.5	7.0	6.0	30.9	6.3	10.8	8.0	76.4
SI <sub>CaSO<sub>4</sub></sub>	-0.9	-0.7	-1.7	-0.4	-1.0	-0.6	0.4	50.3
SI <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	-0.3	-0.2	-1.6	0.3	-0.6	0.2	0.6	201.4
CaCO <sub>3</sub> хемоген., т/100 лет	33 697.6	19 041.8	395.6	81 655.4	9 718.7	50 348.6	42 566.2	126.3
CaCO <sub>3</sub> биоген., т/100 лет	490.4	9.9	0.3	2 164.3	0.6	277.1	943.2	192.3
Класс – сульфатные воды; группа – натриево-калиевые (n = 14)								
НCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	235.7	228.8	79.3	366.0	205.1	277.6	77.6	32.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	1 434.5	1 300.2	669.6	2 368.6	1 030.3	1 897.8	562.4	39.2
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	56.7	23.0	10.6	447.7	14.2	34.1	114.0	200.8
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	139.8	105.1	22.0	545.3	92.2	150.6	125.5	89.8
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	27.9	24.3	9.7	68.0	21.0	27.9	15.3	55.0
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	905.0	631.0	321.8	4 347.0	454.7	858.2	1 021.8	112.9
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	2 799.7	2 560.0	1 367.5	6 462.8	1 826.8	3 325.7	1 356.4	48.4
pH	7.3	7.2	6.9	7.9	7.2	7.2	0.3	3.9
Температура, °C	4.7	5.0	3.5	7.0	4.0	5.9	1.7	36.0
Дебит, дм <sup>3</sup> /с	3.7	0.8	0.15	40.0	0.3	1.4	10.5	285.3
Насыщенность CaSO <sub>4</sub> , %	16.4	17.1	7.8	24.2	12.1	20.3	5.2	31.6
SI <sub>CaSO<sub>4</sub></sub>	-0.7	-0.6	-1.4	-0.2	-0.8	-0.5	0.3	42.76
SI <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	-1.4	-0.4	-8.1	0.4	-0.7	-0.3	2.7	191.35
CaCO <sub>3</sub> хемоген., т/100 лет	23 589.7	23 589.7	519.5	46 660.0	12 054.6	35 124.8	32 626.2	138.3
CaCO <sub>3</sub> биоген., т/100 лет	8 969.7	1.25	0.01	125 126.8	0.5	11.6	33 432.4	372.7
Класс – хлоридные воды; группа – кальциевые (n = 8)								
НCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	225.2	233.3	134.2	292.9	212.7	245.5	46.2	20.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	460.9	369.0	27.6	1 685.5	136.7	438.4	528.5	114.7
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	798.8	653.3	298.4	1 676.9	395.7	1 011.9	535.1	67.0
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	268.9	217.9	79.4	689.4	170.2	273.1	190.3	70.8
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	55.5	59.8	7.3	97.3	32.4	75.7	30.1	54.3
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	337.3	161.3	29.2	1 132.9	75.8	507.1	381.3	113.0
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	2 147.0	1 527.0	1 005.9	5 469.8	1 264.4	2 423.5	1 489.3	69.4
pH	7.0	7.1	6.5	7.5	6.9	7.3	0.3	4.9
Температура, °C	5.1	5.0	4.0	7.4	4.0	5.6	1.2	23.3
Дебит, дм <sup>3</sup> /сек	5.8	3.1	0.11	25.0	1.1	5.1	8.3	143.4
Насыщенность CaSO <sub>4</sub> , %	4.0	4.0	0.4	10.2	1.3	5.0	3.3	81.5
SI <sub>CaSO<sub>4</sub></sub>	-0.9	-1.0	-1.8	0	-1.3	-0.7	0.5	57.5
SI <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	-0.2	-0.3	-0.9	0.3	-0.4	0.1	0.4	170.7
CaCO <sub>3</sub> хемоген., т/100 лет	13 641.7	6 929.8	1 676.9	32 318.4	4 303.4	19 624.1	16 386.4	120.1
CaCO <sub>3</sub> биоген., т/100 лет	15 138.0	12 685.0	0.1	103 412.0	81.3	4 828.2	34 878.7	237.0

Таблица 1. Окончание

Table 1. Ending

Параметр	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Нижняя квартиль	Верхняя квартиль	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации, %
Класс – хлоридные воды; группа – натриево-калиевые (n = 15)								
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	376.7	268.5	158.6	2 065.6	241.1	285.3	469.2	124.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	1 198.7	1 080.7	20.0	2 781.1	440.9	1 968.0	902.1	75.3
Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	5 202.6	4 650.9	109.2	13 198.1	2 054.2	6 644.1	4 219.4	81.1
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	398.3	310.6	12.4	1 044.1	185.6	465.5	312.6	78.5
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	94.1	79.0	28.7	298.0	50.5	103.5	70.7	75.2
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	3 589.9	3 539.0	288.7	8 014.9	1 616.7	4 852.2	2 557.7	71.2
Минерализация, мг/дм <sup>3</sup>	10 860.6	11 163.2	1 015.1	23 402.8	5 901.2	13 801.7	7 515.0	69.2
pH	7.3	7.4	6.0	7.8	7.1	7.6	0.5	6.6
Температура, °C	5.7	5.0	4.5	15.0	4.5	6.0	3.8	66.7
Дебит, дм <sup>3</sup> /с	3.9	0.6	0.05	21.0	0.3	5.5	6.1	155.8
Насыщенность CaSO <sub>4</sub> , %	7.3	5.1	0.2	17.4	3.1	10.5	5.4	73.3
SI <sub>CaSO<sub>4</sub></sub>	-0.8	-0.6	-3.2	0	-1.1	-0.3	0.8	96.1
SI <sub>CaCO<sub>3</sub></sub>	-0.8	0.2	-7.2	1.0	-0.4	0.4	2.6	327.0
CaCO <sub>3</sub> хеоген., т/100 лет	5 832.4	5 355.6	212.9	12 623.1	1 331.7	9 985.9	5 081.7	87.1
CaCO <sub>3</sub> биоген., т/100 лет	7 303.3	355.3	0	47 420.5	10.2	3 550.9	14 359.7	196.6

\* Н. о. – в связи с недостаточной представительностью анализов статистическая обработка не проводилась.

\* Н. о. – due to the lack of representativeness of the analyses, statistical processing was not performed.

индекса насыщения по отношению к сульфатам и карбонатам. Исключение составили три пробы с SI<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> > 0: максимально возможное количество карбоната кальция, которое может осесть за 100 лет из отдельного родника, составляет 0.40–81.66 тыс. т. Расчет максимального количества биогенного карбоната кальция показал более низкие величины – до 2.2 тыс. т.

Сульфатные натриево-калиевые воды являются нейтральными (лишь в одном случае pH = 7.9). Воды данной группы значительно варьируют по химическому составу, что отражается на минерализации (1 367.5–6 462.8 мг/дм<sup>3</sup>) и коэффициентах концентрирования. Однако их более высокие медианные значения (минерализация – 2 560.0 мг/дм<sup>3</sup>; K<sub>к</sub> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>) – 1.03–2.47; K<sub>к</sub> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) – 71.44; K<sub>к</sub> (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>) – 23.77) позволяют говорить о более высоком уровне накопления элементов, чем в сульфатных кальциевых и сульфатных магниевых водах. Несмотря на это, они характеризуются отрицательными значениями индексов насыщения по отношению как к сульфатам, так и карбонатам кальция. Положительные величины SI<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> зафиксированы только в двух пробах, в том числе той, которая отличается слабощелочной средой: максимально возможное количество карбоната кальция, которое может выпасть в осадок за 100 лет из отдельного родника, составило 0.52–46.66 тыс. т. До-

ля потенциально возможного биогенного карбоната кальция невелика – полученные медианные значения составляют 1.25 тыс. т за 100 лет с одного родника.

**Класс – хлоридные воды** (см. рис. 1г). Хлоридные воды по характеру выхода на поверхность подразделяются на нисходящие (21.7%) и восходящие (78.3%).

Хлоридные кальциевые воды – нейтральные со значительными вариациями химического состава, что отражается на уровне накопления элементов: K<sub>к</sub> (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) – 0.60–1.32 (Me = 1.05); K<sub>к</sub> (Mg<sup>2+</sup>) – 0.44–5.90 (3.62); K<sub>к</sub> (Ca<sup>2+</sup>) – 2.07–18.00 (5.69); K<sub>к</sub> (Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>) – 1.10–42.69 (6.08); K<sub>к</sub> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) – 1.51–92.61 (20.27) и K<sub>к</sub> (Cl<sup>-</sup>) – 18.77–105.47 (41.08). Низкий уровень насыщения сульфатом кальция (до 10.16%), отрицательные значения SI<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> и SI<sub>CaSO<sub>4</sub></sub> говорят о высокой агрессивности вод к сульфатам и карбонатам кальция. Положительные значения SI<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> отмечены для трех проб воды, однако полученное количество карбоната кальция, которое может образоваться, невелико – 1.68–32.32 тыс. т из отдельного родника за 100 лет. Расчет потенциально возможного биогенного карбоната кальция показал гораздо более высокие оценки – до 103.4 тыс. т.

Хлоридные натриево-калиевые воды являются наиболее минерализованными из всех описанных групп: воды семи источников (46.7%) относятся к солоноватым с минерализацией 1 129.27–

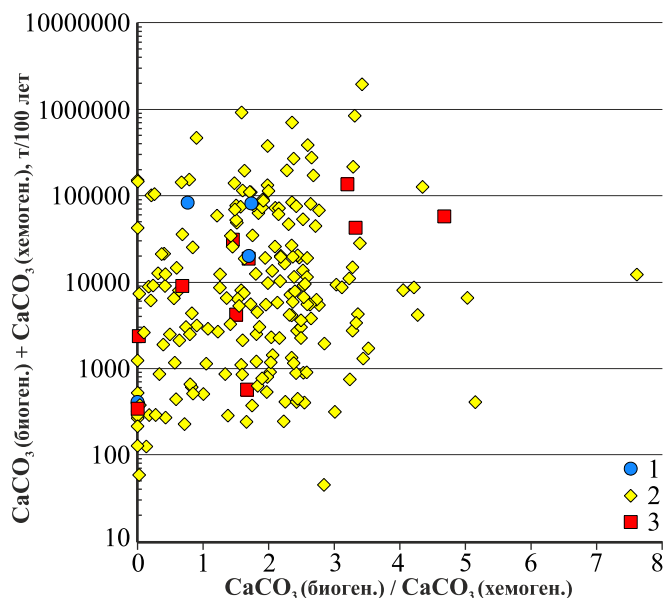
7 132.44 мг/дм<sup>3</sup>), а остальные (53.3%) – соленым (11 163.19–23 402.78 мг/дм<sup>3</sup>). По значению pH – нейтральные (73.3%) и слабощелочные (26.7%). Несмотря на существенные флуктуации общей минерализации и отдельных компонентов, хлоридные натриево-калиевые воды отличаются крайне высоким уровнем концентрирования основных ионов: медианное значение  $K_K Mg^{2+}$  равно 4.79,  $Ca^{2+}$  – 8.11,  $SO_4^{2-}$  – 59.38,  $(Na^+ + K^+)$  – 133.35,  $Cl^-$  – 292.51. Исключением является  $HCO_3^-$ , для которого  $K_K = 0.71$ –9.30 ( $Me = 1.21$ ). Расчет индекса насыщения позволил показать высокую растворяющую способность вод по отношению к сульфатам кальция: насыщенность – до 17.4%. Положительные значения  $SI_{CaCO_3}$  получены для половины проб, а наибольшее количество карбоната кальция, которое может выпасть в осадок за 100 лет из отдельного родника, составило 0.21–12.62 тыс. т ( $Me = 5.36$  тыс. т). Количество максимально возможного биогенного карбоната кальция существенно ниже – медианные значения составили 0.34 тыс. т за 100 лет с одного родника.

В целом минерализация исследованных источников постепенно возрастает от гидрокарбонатных (999.0–2 326.0 мг/дм<sup>3</sup>) к сульфатным (1 002.0–6 462.8) и хлоридным (1 006.0–23 403.0 мг/дм<sup>3</sup>), как и доля восходящих вод, что может отражать увеличение глубины их формирования. Все изученные родники относятся к холодным 2.6–18.0 °С, а их дебит составляет 0.1–40.0 дм<sup>3</sup>/с (редко до 500 дм<sup>3</sup>/с для сульфатно-кальциевых вод). Общая продуктивность родниковых вод в отношении биогенного и хемогенного карбоната кальция для всех классов подземных вод относительно близка и равняется от 100 т до 1 млн т за 100 лет. Количество возможного осаждаемого биогенного карбоната кальция в 48.9% случаев превышает долю хемогенного (1.1–5.0 раз) (рис. 2).

### Структурный и литологический контроль родников с солоноватыми и солеными водами

Анализ пространственного положения исследуемых родников на тектонической схеме Пермского края (Проворов, 1973) с нанесенной площадью выхода карстующихся пород на земную поверхность (Горбунова и др., 1992) позволил показать, что они распределены крайне неравномерно по площади (рис. 3).

Родники с гидрокарбонатным составом воды отмечены на четырех участках. На Колвинской седловине и Пермском своде они тяготеют к терригенно-карбонатным породам уфимского и сульфатам кунгурского ярусов. Третий участок связан с кунгурскими карбонатными карстовыми брекчиями Бымско-Кунгурской моноклинали, а четвертый – известняками верхнего девона на восточной окраине Западно-Уральской зоны складчатости.



**Рис. 2.** Соотношение количества прогнозного осаждаемого карбоната кальция из родниковых вод и отношения биогенного и хемогенного осадка.

Цифрами обозначены классы вод: 1 – гидрокарбонатные, 2 – сульфатные, 3 – хлоридные.

**Fig. 2.** The ratio of the quantity of predicted precipitated calcium carbonate from spring waters and the ratio of biogenic and chemogenic sediment.

The numbers indicate the classes of water: 1 – hydrocarbonate, 2 – sulphate, 3 – chloride.

Родники с сульфатным составом подземных вод образуют три субмеридиональные зоны. Наиболее малочисленная западная, представленная кальциевыми и натриево-калиевыми водами, приурочена к терригенным породам Бабкинской седловины и Пермского свода. Центральная зона с кальциевым и магниевым составом вод совпадает с полем карстующихся сульфатно-карбонатных пород Башкирской вершины, Бымско-Кунгурской моноклинали и Пермского свода. Восточная, наиболее протяженная, полоса родников с кальциевыми и натриевыми водами локализована в пределах Предуральского краевого прогиба и, вероятно, связана с погребенными под терригенными комплексами уфимского возраста сульфатными и хлоридными эвапоритами, обнажающимися на Колвинской седловине.

Большинство источников с хлоридными натриевыми водами локализовано вдоль краевых частей Соликамской и Верхнепечорской впадин, где расположены кунгурские соляные залежи Верхнекамского и Верхнепечорского месторождений. Более редкие хлоридные кальциевые воды разгружаются в центре и по периферии Соликамской впадины, на Башкирском своде.



Характеристика месторождений гажи и их связь с родниками и неотектоническими элементами

На государственном учете запасов (по данным Роснедр на 2024 г.) числятся 112 проявлений, 72 мелких и 1 среднее месторождение гажи с запасами 20–500 тыс. т и 11 225 тыс. т соответственно. Залежи перекрыты осадками незначительной мощности (0.1–4.2 м), а их тела имеют пластообразное, линзовидное, реже карманообразное сечение. Длина не превышает 7.1 км, ширина – 2.5 км, а мощность – 5.2 м (табл. 2). Гистограмма распределения запасов месторождений описывается типичным геометрическим за-

коном (рис. 4а), а длина залежей – логнормальным (рис. 4б), показывающим, что основная часть (68%) карбоната кальция осаждается на расстоянии 250–2 000 м от источника (свыше 7 100 м садка не происходит вообще). Соотношение длины и ширины залежей (рис. 4в) позволяет выделить три группы тел: ленточные, эллиптические и изометричные, которые могут быть сопоставлены с речными, старичными и озерными обстановками осадконакопления соответственно. Анализ пространственного положения проявлений и месторождений агрокарбонатов на неотектонической карте Пермского края (рис. 5) показал их

Таблица 2. Основные морфометрические параметры залежей гажи  
Table 2. Main morphometric parameters of calcareous tufa deposits

Значение	Мощность торфов, м	Длина, м	Ширина, м	Мощность, м	Длина/ширина
Минимальное	0.10	220.0	40.0	0.4	1.2
Максимальное	4.20	7 100.0	2 500.0	5.2	21.4
Мода	0.40	1 000.0	200.0	1.2	1.2

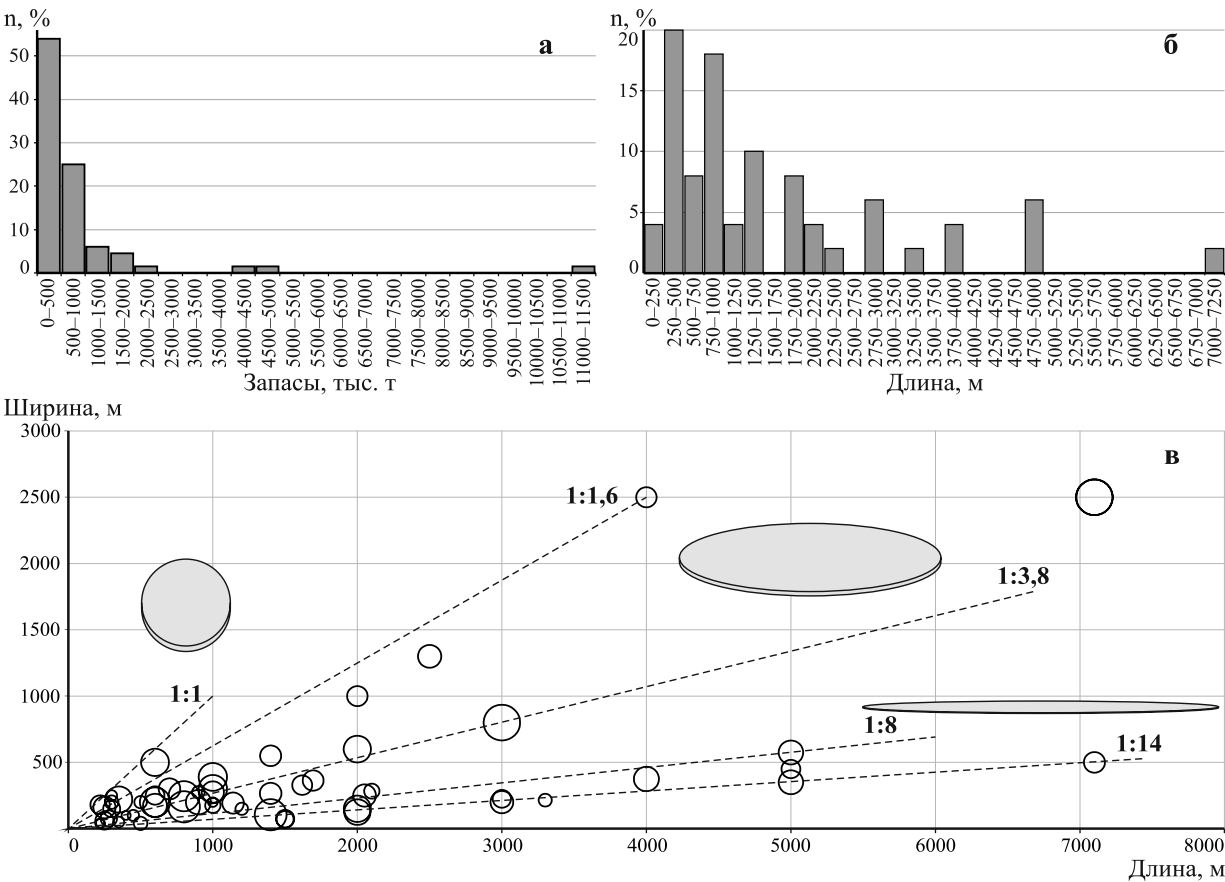


Рис. 4. Гистограммы распределения месторождений гажи по запасам (а), длине (б) и соотношению размеров залежей (в).

Размер кружков показывает мощность залежей, варьирующую от 0.4 до 5.2 м.

Fig. 4. Histograms of the distribution of calcareous tufa deposits by reserves (a), length (b) and the ratio of the deposit sizes (v).

The circle's size the shows the deposits thickness varying from 0.4 to 5.2 m.



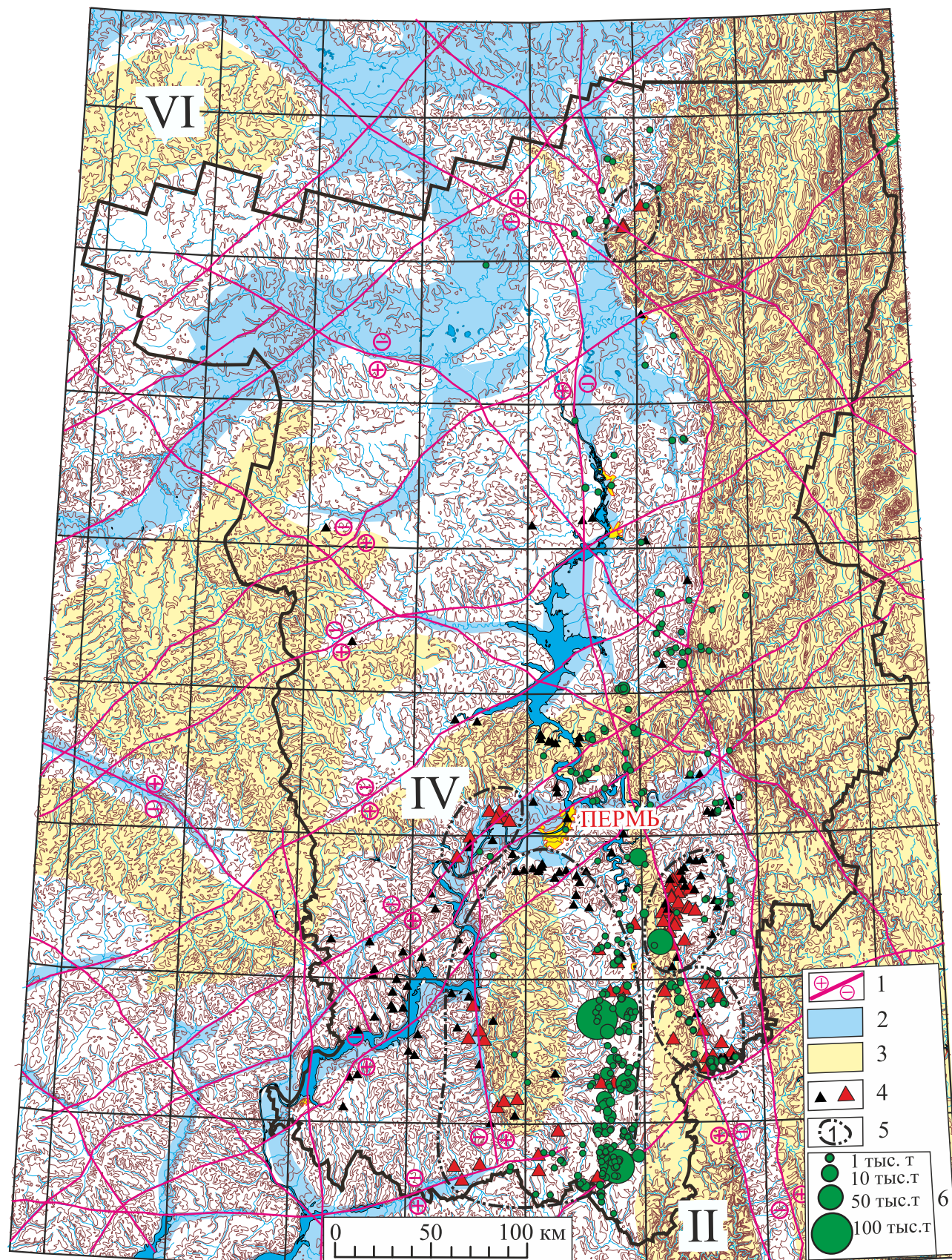


Рис. 5. Минерагеническая карта с элементами прогноза и неотектоники.



1 – линейменты, проявившиеся в новейшее время и знак относительного перемещения блоков вдоль них; 2, 3 – области погружения (2) и подъема (3); 4 – проявления известкового туфа и гаж, месторождения гаж; 5 – границы минерогенических районов и их номер (1 – Тулвинский, 2 – Краснокамский, 3 – Суксунский, 4 – Березовский, 5 – Колвинский); 6 – прогнозное количество хемогенного карбоната кальция, отлагающегося из источников за 100 лет. Римскими цифрами показаны области неотектонического подъема: I – Нео-Урала, II – Уфимского плато, III – Тулвинской возвышенности, IV – Оханской возвышенности, V – Верхнекамской возвышенности, VI – Северных увалов.

**Fig. 5.** Minerogenic map with forecast and neotectonics elements.

1 – lineaments that appeared in recent times and the sign of relative displacement of blocks along them; 2, 3 – areas of subsidence (2) and uplift (3); 4 – manifestations and deposits of calcareous tufa; 5 – boundaries of mineragenic regions and their numbers (1 – Tulvinsky, 2 – Krasnokamsky, 3 – Suksunsky, 4 – Berezovsky, 5 – Kolvinsky); 6 – forecast quantity of chemogenic calcium carbonate deposited from springs water over 100 years. Roman numerals show areas of neotectonic uplift: I – Neo-Urals, II – Ufa Plateau, III – Tulva Upland, IV – Okhan Upland, V – Verkhnekamsk Upland, VI – Northern Ridges.

структурную позицию и пространственную близость с родниками с солоноватыми и солеными водами. Преобладающая часть месторождений и проявлений гаж и родников локализована по периферии неотектонических поднятий (Уфимского плато, Тулвинской и Оханской возвышенностей и Нео-Урала), где на земную поверхность или вблизи нее выведены сульфатно-карбонатные и карбонатные толщи Восточно-Европейской платформы и Предуральского прогиба. Характер распределения месторождений агрокарбонатов позволил выделить пять минерогенических полей (Тулвинское, Краснокамское, Суксунское, Березовское и Колвинское), в пределах которых проведена оценка запасов (табл. 3). Расстояние от водораздела возвышенности до места разгрузки подземных вод на земную поверхность и месторождений гаж составляет 20.0–50.0 км, что позволяет принимать данное расстояние в качестве пути подземного стока, необходимого для насыщения подземных вод кальцием.

Полученные данные позволяют реконструировать процесс континентального карбонатообразования на территории Пермского края (рис. 6). В качестве областей мобилизации рудного вещества выступают возвышенности шириной 20.0–50.0 км, сложенные растворимыми кальцийсодержащими породами, которые по периферии обрамлены областями погружения, благоприятными для медленного течения поверхностных вод. Проходя через

массив пород, инфильтрогенные воды насыщаются кальцием, который выпадает в виде карбонатов как в непосредственной близости от места разгрузки в виде плащеобразных отложений известковых туфов, так и на расстоянии (до 7.0 км) от него в речных (реже старичных и озерных) обстановках с максимумом отложения в районе 0.25–2.00 км.

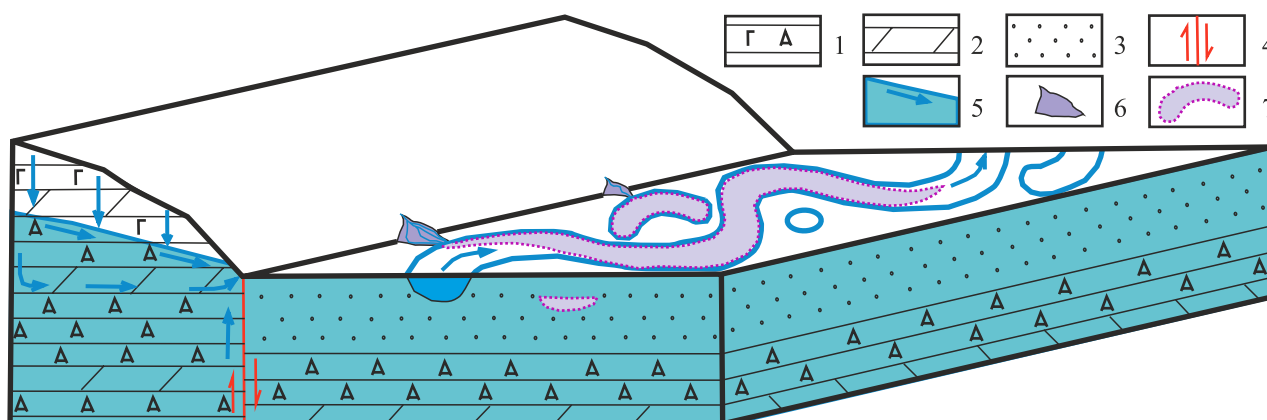
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основная часть проявлений и месторождений голоценовых агрокарбонатов приурочена к южной части Предуральского краевого прогиба и претерпевшей неотектонический подъем восточной окраине Восточно-Европейской платформы, в пределах которых на земную поверхность (Уфимского плато, Оханская возвышенность) или в зону аэрации (Тулвинская возвышенность) выведены карбонатно-сульфатные толщи кунгурского возраста. Они, как и родники подземных вод с повышенной минерализацией (более 1 г/дм<sup>3</sup>), локализованы в зонах неотектонического опускания вокруг поднятий, что позволяет говорить о формировании грунтовых вод за счет инфильтрации атмосферных осадков через массивы эвапоритовых пород. Исключением из данного положения является группа проявлений гаж на юге Оханской возвышенности, которая может быть связана с менее минерализованными водами. Таким образом, минерогенические поднятия выступают в качестве областей мо-

**Таблица 3.** Структура запасов месторождений гаж Пермского края и их распределение по рудным полям

**Table 3.** Reserve's structure of calcareous tufa deposits in Perm Region and their distribution by ore fields

Провинция	Область	Поле	Количество месторождений	Запасы, тыс. т			
				A1 + B1 + C1	C2	Прогнозные и авторские	Суммарные
Восточно-Европейская	Среднерусская	Тулвинское	21	6 362	4 603	66	11 031
		Краснокамское	7	763	2 871	720	4 354
	Предуральская	Суксунское	13	9 857	10 608	0	20 465
		Березовское	28	2 196	11 304	0	13 500
Уральская		Колвинское	3	0	636	115	751



**Рис. 6.** Принципиальная схема формирования карбонатных отложений в районе развития эвапоритовых комплексов.

1 – гипсовая и ангидритовая породы; 2 – доломитовая порода; 3 – рыхлые депрессионные отложения; 4 – сбросы и направление относительного перемещения блоков; 5 – грунтовые воды и направления их движения; 6 – плащевидные отложения известковых туфов; 7 – шлейф отложений гажи.

**Fig. 6.** Schematic diagram of the carbonate deposits formation in the evaporite area.

1 – gypsum and anhydrite rocks; 2 – dolomite rocks; 3 – loose depression deposits; 4 – faults and direction of relative movement of blocks; 5 – groundwater and directions of its movement; 6 – cloak-like deposits of calcareous tufa; 7 – loose calcareous tufa deposits.

билизации “рудного” вещества, а области погружения вокруг них – областями отложения.

2. В пределах Восточно-Европейской платформы солоноватые и соленые воды характеризуются гидрокарбонатным (кальциевым) и сульфатным (кальциевым, магниевым и натриево-калиевым) составом. В Предуральском краевом прогибе распределение вод по классам и группам более сложное: наличие соляных толщ в Соликамской и Верхнепечорской впадинах определило существенно хлоридный натриевый состав, а в Юрюзано-Сылвенской впадине, Колвинской и Косьюинско-Чусовской седловинах – сульфатный кальциевый и реже сульфатный натриевый. Проявления хлоридных кальциевых и гидрокарбонатных натриево-калиевых вод единичны, и закономерности их развития пока не выявлены.

3. Основная масса подземных вод родников с минерализацией более 1 г/дм<sup>3</sup> относится к группе сульфатных (89.9%), среди которых преобладает класс кальциевых (91.7%). Реже отмечаются родники с хлоридными (7.5%) и гидрокарбонатными (2.6%) водами. Все они являются агрессивными по отношению к сульфатам кальция. Расчет показал, что наибольшим минерагеническим потенциалом в отношении хемогенного карбоната кальция обладают сульфатные кальциевые и гидрокарбонатные кальциевые воды, где осаждение возможно в 79.1 и 80.0% родников и может достигать 41.3 и 47.1 тыс. т за 100 лет из одного родника соответственно. Осаждение хемогенного кар-

боната кальция из вод других классов ниже (из сульфатных магниевых в 33.3% случаев, сульфатных натриево-калиевых – 14.3, хлоридных кальциевых – 37.5, хлоридных натриево-калиевых – 46.6%), а из гидрокарбонатных натриево-калиевых – невозможно. Осаждение биогенного карбоната кальция предполагается из вод всех родников, а в 48.9% случаев оно может превышать долю хемогенного в 1.1–8.0 раз. Общая продуктивность подземных вод в отношении биогенного и хемогенного карбоната кальция для отдельных родников составляет 0.0001–1 млн т / 100 лет, а для всех родников Пермского края с минерализацией более 1 г/дм<sup>3</sup> – 12.2 млн т, что отражает огромные масштабы выщелачивания и возможного последующего отложения карбоната кальция.

4. Допускается, что седиментация карбонатного материала начинается сразу в месте излияния подземных вод за счет снижения давления углекислого газа (субаэральные покровы известковых туфов). Поскольку благоприятными для жизнедеятельности растений и живых организмов являются более спокойные остановки ручьев, медленно текущих рек и озер, предполагается, что основным механизмом осаждения здесь является биохимическая садка карбоната кальция (субаквальные залежи гажи). Соотношение длины (до 7 км) и ширины (до 2 км) залежей агрокарбонатов дает основание считать, что осадконакопление происходило в долинах меандрирующих рек.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1953) Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 296 с.
- Бриков А.В., Маркин А.Н. (2018) Нефтепромысловая химия: практическое руководство по борьбе с образованием солей. М.: ДеЛибри, 335 с.
- Горбунова К.А., Андрейчук В.Н., Костарев В.П., Максимович Н.Г. (1992) Карст и пещеры Пермской области. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 200 с.
- Дуров С.А. (1948) Классификация природных вод и графическое изображение их состава. Докл. АН СССР, **1**, 87-90.
- Каткова В.И., Митюшева Т.П., Тетерюк Б.Ю. (2019) Особенности минерализации рдестов реки Вымь (Республика Коми). Изв. Коми НЦ УрО РАН, **1**(37), 69-75. <https://doi.org/10.19110/1994-5655-2019-1-69-75>
- Кокаровцев В.К. (1992) Ресурсы и геология голоценовых агрокарбонатов Пермского Предуралья. Екатеринбург: Уралгеология, 216 с.
- Овчинников Л.Н. (1988) Образование рудных месторождений. М.: Недра, 255 с.
- Перельман А.И., Касимов Н.С. (1999) Геохимия ландшафта. М.: МГУ, 610 с.
- Проворов В.М. (1973) Основные черты тектоники нижнепермских отложений и ее связь с глубинным строением Среднего Приуралья. Нижнепермские отложения Камского Предуралья: Тр. ВНИГНИ, вып. 118, 28-48.
- Силаев В.И., Чайковский И.И., Митюшева Т.П., Хазов А.Ф. (2008) Современные карбонатные минерализации на испарительных и седиментационно-диагенетических изотопно-геохимических барьерах. Сыктывкар: Геопринт, 68 с.
- Страхов Н.М. (1954) Образование осадков в современных водоемах. М.: АН СССР, 792 с.
- Чайковский И.И. (2011) Современное биогенное минералообразование в бассейне реки Шаквы. Вестн. Перм. НЦ, **1**, 4-8.
- Arenas-Abad C. (2022) A multi-scale approach to laminated microbial deposits in non-marine carbonate environments through examples of the Cenozoic, north-east Iberian Peninsula, Spain. *Deposit. Record*, **8**(1), 67-101. <https://doi.org/10.1002/dep2.145>
- Auqué L.F., Arenas C., Osácar M.C., Pardo G., Sancho C., Vazques-Brbez M. (2014) Current tufa sedimentation in a changing-slope valley: The River Añamaza (Iberian Range, NE Spain). *Sediment. Geol.*, **303**, 26-48. <http://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.01.008>
- Auqué L.F., Osácar M.C., Arenas C., Cukrov N., Lojen S., Sancho C. (2023) Controls on Mg/Ca Ratios in Recent Stromatolites: Insights from Fluvial Systems in the Iberian Range (Spain). *Minerals*, **13**(1), 57. <https://doi.org/10.3390/min13010057>
- Fubelli G., Dramis F. (2023) Calcareous Tufa: Deposition and Erosion during Geological Times. *Appl. Sci.*, **13**(7), 4410. <https://doi.org/10.3390/app13074410>
- Langelier W.F. (1936) The analytical control of anticorrosion water treatment. *J. Amer. Water Works Assoc.*, **28**(10), 1500-1521. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1936.tb13785.x>
- Mercedes-Martín R., Rao A., Rogenson M., Sánchez-Román M. (2020) Effects of salinity, organic acids and alkalinity on the growth of calcite spherulites: Implications for evaporitic lacustrine sedimentation. *Deposit. Record*, **8**(1), 143-164. <https://doi.org/10.1002/dep2.136>
- Pedley H.M., Rogerson M., Middleton R. (2009) Freshwater calcite precipitates from in vitro mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. *Sedimentology*, **56**(2), 511-527. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2008.00983.x>
- Pentecost A. (2005) Travertine. Berlin: Springer, 445 p. <https://doi.org/10.1017/S0016756806002822>
- Perri E., Manzo E., Tucker M.E. (2012) Multi-scale study of the role of the biofilm in the formation of minerals and fabrics in calcareous tufa. *Sediment. Geol.*, **263-264**, 16-29. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2011.10.003>
- Rogerson M., Pedley H.M., Wadhawan J.D., Middleton R. (2008) New insights into biological influence on the geochemistry of freshwater carbonate deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(20), 4976-4987. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.030>
- Shvartsev S.L. (2008) Geochemistry of Fresh Groundwater in the Main Landscape Zones of the Earth. *Geochem. Int.*, **46**, 1285-1398. <https://doi.org/10.1134/S0016702908130016>
- Shvartsev S.L., Lepokurova O.E., Kopylova Yu.G. (2007) Geochemical mechanisms of travertine formation from fresh waters in southern Siberia. *Rus. Geol. Geophys.*, **48**(8), 659-667. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.07.003>
- Skillman H.L., McDonald J.P., Stiff H.A. (1969) A Simple, Accurate, Fast Method for Calculating Calcium Sulfate Solubility in Oilfield Brine. American Petroleum Institute, 906-14-I.

## REFERENCES

- Alekin O.A. (1953) Hydrochemistry Fundamental. Leningrad, Gidrometizdat Publ., 296 p. (In Russ.)
- Arenas-Abad C. (2022) A multi-scale approach to laminated microbial deposits in non-marine carbonate environments through examples of the Cenozoic, north-east Iberian Peninsula, Spain. *Deposit. Record*, **8**(1), 67-101. <https://doi.org/10.1002/dep2.145>
- Auqué L.F., Arenas C., Osácar M.C., Pardo G., Sancho C., Vazques-Brbez M. (2014) Current tufa sedimentation in a changing-slope valley: The River Añamaza (Iberian Range, NE Spain). *Sediment. Geol.*, **303**, 26-48. <http://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.01.008>
- Auqué L.F., Osácar M.C., Arenas C., Cukrov N., Lojen S., Sancho C. (2023) Controls on Mg/Ca Ratios in Recent Stromatolites: Insights from Fluvial Systems in the Iberian Range (Spain). *Minerals*, **13**(1), 57. <https://doi.org/10.3390/min13010057>
- Brikov A.V., Markin A.N. (2018) Oilfield Chemistry: A Practical Guide to Combating Salt Formation. Moscow, DeLibri Publ., 335 p. (In Russ.)
- Chaikovskiy I.I. (2011) Modern biogenic mineral formation in the Shakva River basin. *Vestn. Perm. NTs*, **1**, 4-8. (In Russ.)
- Durov S.A. (1948) Classification of natural waters and graphic representation of their composition. *Dokl. AN SSSR*, **1**, 87-90. (In Russ.)
- Fubelli G., Dramis F. (2023) Calcareous Tufa: Deposition and Erosion during Geological Times. *Appl. Sci.*, **13**(7), 4410. <https://doi.org/10.3390/app13074410>
- Gorbunova K.A., Andreychuk V.N., Kostarev V.P., Maksimovich N.G. (1992) Karst and caves of the Perm Region.

- Perm, Izd-vo Perm. un-ta, 200 p. (In Russ.)
- Katkova V.I., Mityusheva T.P., Teteryuk B.Yu. (2019) Features of pondweeds mineralization of the Vy'm River (Komi Republic). *Izv. Komi NTs UrO RAN*, **1**(37), 69-75. (In Russ.) <https://doi.org/10.19110/1994-5655-2019-1-69-75>
- Kokarovets V.K. (1992) Resources and geology of Holocene agrocarnates of the Permian Cis-Urals. Ekaterinburg, Uralgeologiya Publ., 216 p. (In Russ.)
- Langelier W.F. (1936) The analytical control of anticorrosion water treatment. *J. Amer. Water Works Assoc.*, **28**(10), 1500-1521. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1936.tb13785.x>
- Mercedes-Martín R., Rao A., Rogerson M., Sánchez-Román M. (2020) Effects of salinity, organic acids and alkalinity on the growth of calcite spherulites: Implications for evaporitic lacustrine sedimentation. *Deposit. Record*, **8**(1), 143-164. <https://doi.org/10.1002/dep2.136>
- Ovchinnikov L.N. (1988) Formation of ore deposits. Moscow, Nedra Publ., 255 p. (In Russ.)
- Pedley H.M., Rogerson M., Middleton R. (2009) Freshwater calcite precipitates from in vitro mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. *Sedimentology*, **56**(2), 511-527. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2008.00983.x>
- Pentecost A. (2005) Travertine. Berlin, Springer, 445 p. <https://doi.org/10.1017/S0016756806002822>
- Perel'man A.I., Kasimov N.S. (1999) Landscape Geochemistry. Moscow, MGU, 610 p. (In Russ.)
- Perri E., Manzo E., Tucker M.E. (2012) Multi-scale study of the role of the biofilm in the formation of minerals and fabrics in calcareous tufa. *Sediment. Geol.*, **263-264**, 16-29. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2011.10.003>
- Provorov V.M. (1973) The main features of the tectonics of the Lower Permian deposits and its connection with the deep structure of the Middle Urals. *Nizhneperm'skiye otlozheniya Kamskogo Predural'ya: Tr. VNIGNI*, vyp. 118, 28-48. (In Russ.)
- Rogerson M., Pedley H.M., Wadhawan J.D., Middleton R. (2008) New insights into biological influence on the geochemistry of freshwater carbonate deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(20), 4976-4987. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.06.030>
- Shvartsev S.L. (2008) Geochemistry of Fresh Groundwater in the Main Landscape Zones of the Earth. *Geochim. Int.*, **46**, 1285-1398. <https://doi.org/10.1134/S0016702908130016>
- Shvartsev S.L., Lepokurova O.E., Kopylova Yu.G. (2007) Geochemical mechanisms of travertine formation from fresh waters in southern Siberia. *Rus. Geol. Geophys.*, **48**(8), 659-667. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.07.003>
- Silaev V.I., Chaikovskiy I.I., Mityusheva T.P., Khazov A.F. (2008) Modern carbonate mineralizations on evaporative and sedimentation-diagenetic isotope-geochemical barriers. Syktyvkar, Geoprint Publ., 68 p. (In Russ.)
- Skillman H.L., McDonald J.P., Stiff H.A. (1969) A Simple, Accurate, Fast Method for Calculating Calcium Sulfate Solubility in Oilfield Brine. American Petroleum Institute, 906-14-I.
- Strakhov N.M. (1954) Formation of sediments in modern basin. Moscow, AN SSSR, 792 p. (In Russ.)

УДК 551

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-5-1023-1040

## К вопросу о взаимосвязи $\alpha^{\text{Al}}$ -индексов и отношений ряда редких и рассеянных элементов – индикаторов состава пород на палеоводосборах (на примере глинистых пород рифея и венда Южного и Среднего Урала и Шкаповско-Шиханской впадины)

А. В. Маслов

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,  
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: amas2004@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2024 г., принята к печати 21.01.2025 г.

**Объект исследований** – глинистые породы (глинистые алевролиты, глинистые сланцы и аргиллиты) ряда стратонов рифея Башкирского мегантиклинория, а также венда Шкаповско-Шиханской впадины и Кваркушско-Каменногорского мегантиклинория. **Метод исследований** включал расчет по данным о валовом химическом составе глинистых пород величин  $\alpha^{\text{Al}}$ -индексов и анализ их корреляционных связей с отношениями (например, Th/Sc, (La/Yb)<sub>N</sub> и др.) ряда редких и рассеянных элементов – показателями состава пород на палеоводосборах. При этом любая статистически значимая корреляция величин альфа-индексов и индикаторных отношений считалась следствием контроля значений альфа-индексов со стороны состава пород палеоводосборов, и наоборот. **Результаты.** Установлено, что и для относительно небольших (7–8 анализов) аналитических выборок, и для средних (22 и более анализов) наблюдаются различные взаимоотношения между  $\alpha^{\text{Al}}$ -индексами и отношениями элементов – показателями состава комплексов пород, слагающих палеоводосборы. **Выводы.** Как и в случае многих других экзосферных литогеохимических индикаторов использование альфа-индексов без анализа влияния на них различных факторов не позволяет получить корректную информацию об интенсивности выветривания.

**Ключевые слова:** рифей, венд, Южный Урал, Средний Урал, Шкаповско-Шиханская впадина, глинистые породы,  $\alpha^{\text{Al}}$ -индексы, геохимические индикаторы состава размывавшихся на палеоводосборах комплексов пород

### Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках темы государственного задания ИГГ УрО РАН (номер госрегистрации 123011800013-6)

## On the relationship between $\alpha^{\text{Al}}$ indices and the ratios of a number of trace elements – indicators of rock composition in paleo-catchments (on the example of the Riphean and Vendian clay rocks of the Southern and Middle Urals and the Shkapovo-Shikhan depression)

Andrey V. Maslov

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia,  
e-mail: amas2004@mail.ru

Received 25.11.2024, accepted 21.01.2025

**Research subject.** Clay rocks (clay siltstones, shales and mudstones) of a number of Riphean stratigraphic units of the Bashkir megaanticlinorium, as well as the Vendian Shkapovo-Shikhan depression and the Kvarquush-Kamennogorsk megaanticlinorium. **Methods.** Calculation of  $\alpha^{\text{Al}}$  values based on the data on the bulk chemical composition of clay rocks

**Для цитирования:** Маслов А.В. (2025) К вопросу о взаимосвязи  $\alpha^{\text{Al}}$ -индексов и отношений ряда редких и рассеянных элементов – индикаторов состава пород на палеоводосборах (на примере глинистых пород рифея и венда Южного и Среднего Урала и Шкаповско-Шиханской впадины). *Литосфера*, **25**(5), 1023–1040. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1023-1040>. EDN: FQGZFF

**For citation:** Maslov A.V. (2025) On the relationship between  $\alpha^{\text{Al}}$  indices and the ratios of a number of trace elements – indicators of rock composition in paleo-catchments (on the example of the Riphean and Vendian clay rocks of the Southern and Middle Urals and the Shkapovo-Shikhan depression). *Lithosphere (Russia)*, **25**(5), 1023–1040. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1023-1040>. EDN: FQGZFF

and the analysis of their correlation links with the ratios (e.g., Th/Sc, (La/Yb)<sub>N</sub>, etc.) of a number of trace elements that are indicators of rock composition in paleo-catchments. In this case, any statistically significant correlation between the alpha index values and the indicator ratios was considered to be a consequence of the control of the  $\alpha$  index values by the rock composition in paleo-catchments, and vice versa. *Results.* For both relatively small (7–8 analyses) and medium (22 or more analyses) analytical datasets, quite different relationships were established between the  $\alpha^{Al}$  indices and the ratios of the elements – indicators of the composition of rocks that make up the paleo-catchments. *Conclusions.* Similar to many other exospheric lithogeochemical indicators, the use of  $\alpha$  indices without analyzing the influence of various factors thereon does not provide correct information on the intensity of weathering.

**Keywords:** *Riphean, Vendian, Southern Urals, Middle Urals, Shkapovo-Shikhan depression, clay rocks,  $\alpha^{Al}E$  indices, geochemical indicators of the composition of rock complexes eroded in paleo-catchments*

#### Funding information

*The research was supported by the State Contract No. 123011800013-6 of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of RAS*

#### Acknowledgements

In preparing this work, analytical datasets kindly provided by E.Z. Gareev and M.T. Krupenin were used. Illustrations for the article were prepared by N.S. Glushkova. The author is sincerely grateful to all of the listed colleagues, as well as to the anonymous reviewers for their time and effort in analyzing the manuscript.

## ВВЕДЕНИЕ

В публикации (Маслов, 2025) показано, что кривые величин  $\alpha^{Al}E$  для глинистых пород разных свит рифея Южного Урала в существенной степени похожи. Для них характерны умеренные величины  $\alpha^{Al}Na$ , высокие  $\alpha^{Al}Ca$  и  $\alpha^{Al}Sr$  и преимущественно низкие значения других  $\alpha^{Al}E$ . Для глинистых пород большинства стратиграфических уровней стратотипа рифея значения  $\alpha^{Al}Na_{cp}$  близки или сопоставимы с теми, что характерны для взвеси рек умеренного климата, а средние величины  $\alpha^{Al}K$  принципиально не отличаются от тех, что свойственны взвеси таких рек умеренного климата, как Лена или Гудзон. Выполненное в указанной работе “прямое” сопоставление рядов подвижности  $\alpha^{Al}E$  для глинистых пород стратотипа рифея и таковых для илов и взвеси ряда рек Южной Африки, Северной Евразии и Северной Америки позволило высказать предположение, что эпохи накопления терригенных отложений рифея Южного Урала характеризовались климатом, напоминавшим современный умеренный климат Северного полушария.

Вместе с тем изучение литогеохимических особенностей илов и песков бассейна ряда крупных рек, в том числе Замбези (Garzanti et al., 2022), показало, что наиболее надежным индикатором интенсивности выветривания является только  $\alpha^{Al}Na$ , величина которого контролируется преимущественно процессами выщелачивания Na из решетки пла-

гиоклаза. Значения других  $\alpha^{Al}E$  в той или иной мере зависят и от минерального и валового химического состава пород – источников обломочного материала. Так, заметное обогащение илов Замбези и ее притоков в результате эрозии калькретов Ca, Sr, Mg и Ba ведет к появлению очень низких ( $\leq 0.4$ )  $\alpha^{Al}$ -индексов названных элементов. Тонкозернистые осадки ряда притоков Замбези, дренирующих базальты или габбро, имеют высокое содержание Mg и Ca и, следовательно, низкие (0.4–0.6) значения  $\alpha^{Al}Mg$  и  $\alpha^{Al}Ca$ . В случае размыва гнейсов фундамента, обогащенных K и Rb, содержащимися в основном в калиевом полевоом шпате и слюде, значения  $\alpha^{Al}K$  и  $\alpha^{Al}Rb$  в тонкозернистых илах также составляют  $< 1$ . При низком отношении плагиоклаза к калиевому полевоому шпату и в илах, и в песках наблюдаются высокие величины  $\alpha^{Al}Na$ . Эти примеры можно продолжить.

В связи со сказанным в настоящей работе сделана попытка проанализировать взаимосвязь величин некоторых альфа-индексов глинистых пород рифея и венда Южного и Среднего Урала, а также Шкаповско-Шиханской впадины с рядом индикаторных отношений редких и рассеянных элементов (например, Th/Sc, La/Sc, (La/Yb)<sub>N</sub> и др.), вариации значений которых в тонкозернистых обломочных породах в существенной степени контролируются валовым химическим составом размывающихся на водосборах комплексов пород (Taylor, McLennan, 1985; Condie, Wronkiewicz, 1990;

Wronkiewicz, Condie, 1990; McLennan et al., 1993; Cullers, 1995, 2002; и др.). Мы отдаем себе отчет в том, что валовый химический состав глинистых пород рифея и венда контролируется или может контролироваться существенно большим числом факторов, чем состав современных речных илов. Более того, если для последних они для исследователя более или менее осязаемы, то для первых многие подобные факторы завуалированы или даже не предполагаются.

#### ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

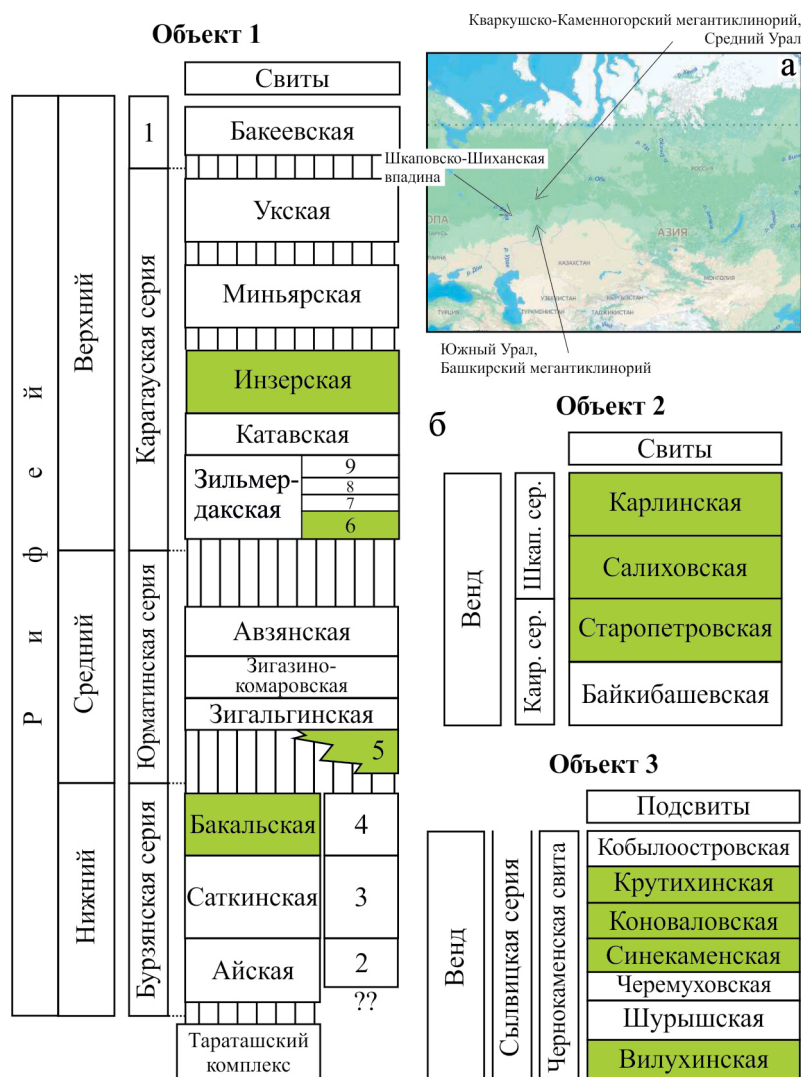
Для анализа корреляционных связей указанных параметров привлечены оригинальные аналитические данные (содержание основных породообразующих оксидов, концентрации редких и рассеянных элементов) для глинистых пород трех объектов (рис. 1): 1) ряда стратиграфических уровней стратотипа рифея Башкирского мегантиклинория (западный склон Южного Урала); 2) нескольких свит венда Шкаповско-Шиханской впадины (восток Волго-Уральской области); 3) ряда подсвит чернокаменной свиты венда Кваркушко-Каменногорского мегантиклинория (западный склон Среднего Урала). Эти материалы позволяют сравнить значения коэффициентов корреляции как для малых (7–8 анализов), так и для относительно больших (22–38 анализов) выборок.

Стратотипический разрез рифея сложен в основном терригенными и карбонатно-терригенными осадочными последовательностями, сформировавшимися преимущественно в прибрежно- и мелководно-морских обстановках. Он объединяет три крупные седиментационные серии: бурзянскую, юрматинскую и каратаускую. Подробная характеристика минерального и валового химического состава глинистых пород разных стратотипов указанного объекта приведена в монографиях (Маслов и др., 1999, 2008), и здесь мы на ней не останавливаемся. Для исследования взаимосвязи величин альфа-индексов и индикаторных отношений элементов привлечены сведения о валовом химическом составе глинистых пород бакальской свиты нижнего рифея, машакской свиты среднего рифея, а также инзерской свиты и бирьянской подсвиты зильмердакской свиты верхнего рифея. Эти аналитические данные опубликованы в виде дополнительных материалов к статье (Маслов, Подковыров, 2023).

В Шкаповско-Шиханской впадине присутствуют исключительно верхневендские образования, принадлежащие кайровской и шкаповской сериям (Аксенов, 1998; Белоконов и др., 2001). Кайровская серия объединяет байкибашевскую и старопетровскую свиты, шкаповская – салиховскую и карлинскую. Глинистые породы распространены преимущественно в трех последних свитах; они и являются далее предметом нашего рассмотрения. Подробный анализ их минерального состава и структурных особенностей приведен в публикациях (Нефтегазоносные..., 1969; Постникова, 1977; Лагутенкова, Чепикова, 1982; и др.), а сведения о валовом химическом составе – в монографии (Маслов, 2012).

На западном склоне Среднего Урала к венду принадлежат серебрянская и сылвицкая серии (Аблизин и др., 1982; Стратотип..., 1983; Гражданкин и др., 2010; и др.). Сылвицкая серия объединяет старопечнинскую, перевалокскую, чернокаменную и усть-сылвицкую свиты. Наибольшей мощностью среди них обладает чернокаменная свита, представленная песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Она расчленяется на несколько подсвит (снизу вверх): вилухинскую, шурышскую, черемуховскую, синекаменную, коноваловскую, крутихинскую и кобылоостровскую. Краткую характеристику вещественного состава глинистых пород чернокаменной свиты можно найти в работе (Аблизин и др., 1982), а сведения о валовом их химическом составе – в монографии (Гражданкин и др., 2010). Для названного объекта мы рассмотрим далее взаимосвязь альфа-индексов и индикаторных отношений редких и рассеянных элементов в глинистых сланцах и аргиллитах вилухинской, синекаменной, коноваловской и крутихинской подсвит.

Определение содержания основных породообразующих оксидов и редких и рассеянных элементов в глинистых породах всех трех объектов проведено в разные годы в ПГО “Башкиргеология” (г. Уфа), ИГГ УрО РАН (г. Екатеринбург) и ИГ УФИЦ РАН (г. Уфа) методами “мокрой химии”, рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Точность исследований методом РФА составляла 1–5% для элементов с содержанием выше 1–5 мас. % и до 12–15% для элементов с концентрацией ниже 0.5 мас. %. Пределы обнаружения для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляли 0.22 и 0.16 мас. %, для  $\text{MgO}$  и  $\text{MnO}$  – 0.37 и 0.02, суммарного железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ ) – 0.06,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.04 и 0.15,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.03 мас. %. Пределы обнаружения редких, редкоземельных и высокозарядных элементов варьировали от 0.005 до 0.100 мкг/г. Относительные стандартные отклонения результатов измерений не превышали 30%. Качество контролировалось использованием стандартных образцов OU-10 и MGT-1. В табл. 1 и 2 в качестве примера использованного в данной работе аналитического материала приведены сведения о содержании породообразующих оксидов и редких и рассеянных элементов, а также о значениях альфа-индексов и индикаторных отношениях в глинистых породах (в том числе в представительных образцах, число которых в таблицах



**Рис. 1.** Обзорная схема (а) и литостратиграфические подразделения трех объектов (б), аналитические данные для глинистых пород которых проанализированы в данной работе.

Географическая основа заимствована с сайта <https://yandex.ru/maps/?ll=48.507137%2C56.097075&z=3.16>.

Объект 1 – стратотипический разрез рифея (Башкирский мегантиклинорий, Южный Урал); объект 2 – верхний венд Шкаповско-Шиханской впадины (Волго-Уральская область); объект 3 – чернокаменная свита верхнего венда Кваркушско-Каменногорского мегантиклинория, Средний Урал.

Цифрами на колонках показаны: 1 – ашинская серия; 2–4 – стратотипы нижнего рифея центральной части Башкирского мегантиклинория (2 – большеинзерская свита, 3 – суранская свита, 4 – юшинская свита); 5 – машакская свита; 6–9 – подсвиты зильмердакской свиты (6 – бирьянская, 7 – нугушская, 8 – лемезинская, 9 – бедерышинская). Каир. сер. – каировская серия; Шкап. сер. – шкаповская серия. Вертикальная штриховка – перерывы без указания длительности. Зелено-желтый фон – стратиграфические интервалы, для глинистых пород которых рассматриваются взаимосвязи альфа-индексов и индикаторных отношений.

**Fig. 1.** Overview scheme (a) and lithostratigraphic units (b) of three objects, the analytical data for clay rocks of which are analyzed in this work.

The geographic basis is taken from the site <https://yandex.ru/maps/?ll=48.507137%2C56.097075&z=3.16>.

Object 1 – stratotype section of the Riphean (Bashkir meganticlinorium, Southern Urals); object 2 – Upper Vendian of the Shkapovo-Shikhan depression (Volga-Ural region); object 3 – Upper Vendian Chernyi Kamen Formation suite of the Kvarquush-Kamennogorsk meganticlinorium, Middle Urals.

The numbers on the columns indicate: 1 – Asha Group; 2–4 – Lower Riphean stratigraphic units of the central part of the Bashkir Meganticlinorium (2 – Bolshoi Inzer Formation, 3 – Suran Formation, 4 – Yusha Formation); 5 – Mashak Formation; 6–9 – subformations of the Zilmerdak Formation (6 – Biryannaya, 7 – Nugush, 8 – Lemeza, 9 – Bederysh). Kair. ser. – Kairovo Group; Shkap. ser. – Shkapovo Group. Vertical shading – breaks without duration indication. Greenish-yellow background – stratigraphic intervals for clay rocks of which the relationships between alpha indices and indicator ratios are considered.

**Таблица 1.** Валовый химический состав глинистых пород бакальской (рифей Южного Урала) и старопетровской свит (верхний венд Шкапово-Шиханской впадины) и величины свойственных им некоторых индикаторных отношений редких и рассеянных элементов и альфа-индексов

**Table 1.** Bulk chemical composition of clay rocks of the Bakal (Riphean, South Urals) and Staropetrovo (Upper Vendian, Shkapovo-Shikhan depression) formations and the values of some indicator ratios of trace elements and alpha indices characteristic of them

Компоненты, индикаторные отношения, альфа-индексы	Свита													
	Бакальская								Старопетровская					
SiO <sub>2</sub> , мас. %	60.46	60.82	62.81	62.50	63.43	57.58	62.69	56.15	60.66	59.72	56.96	59.32	58.79	53.58
TiO <sub>2</sub>	0.81	0.82	0.72	0.72	0.73	0.72	0.76	0.75	0.747	0.708	0.748	0.755	0.781	0.684
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.15	19.13	19.38	18.80	18.90	20.00	20.00	18.71	16.64	17.32	17.91	16.96	16.77	18.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	8.61	8.51	5.54	7.90	5.65	5.95	6.38	10.58	8.21	6.32	7.25	7.69	8.14	9.22
MnO	0.05	0.04	0.01	0.01	0.02	0.04	0.02	0.13	0.12	0.05	0.05	0.09	0.07	0.28
MgO	1.62	1.72	1.74	1.20	1.40	1.20	1.00	2.00	2.84	2.98	3.27	2.72	2.77	2.67
CaO	0.21	0.23	0.07	0.61	0.70	4.04	0.45	0.22	0.30	0.69	0.55	0.46	0.48	1.13
K <sub>2</sub> O	3.05	3.34	4.23	2.71	3.33	2.95	3.83	5.26	4.06	4.68	5.41	3.96	3.68	4.34
Na <sub>2</sub> O	1.10	0.93	0.84	1.16	1.08	1.08	0.93	0.20	1.85	1.20	1.10	2.15	2.31	1.72
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.30	0.07	0.07	0.09	0.07	0.06	0.07	0.12	0.09	0.10	0.12	0.12	0.47
П.п.п.	4.48	4.50	4.35	5.31	5.06	6.95	5.04	5.45	4.98	6.04	6.29	4.78	5.11	7.87
ГМ	0.47	0.47	0.41	0.44	0.40	0.46	0.43	0.54	0.42	0.41	0.46	0.43	0.44	0.53
ЩМ	0.36	0.28	0.20	0.43	0.32	0.37	0.24	0.04	0.46	0.26	0.20	0.54	0.63	0.40
Sc, г/т	19.61	16.80	18.29	15.85	14.80	10.34	14.24	19.58	17.73	14.29	15.63	17.44	19.02	16.07
Co	18.04	15.49	11.05	13.26	13.54	19.24	17.07	25.80	19.85	11.17	21.31	21.44	22.71	27.62
Sr	82.65	55.20	17.33	60.20	33.62	53.12	37.93	18.77	79.08	118.5	107.8	92.21	105.7	141.0
Ba	634.2	511.6	598.0	459.0	444.7	317.8	519.6	579.2	416.4	650.6	498.8	529.3	464.5	505.7
La	54.94	48.63	44.39	51.05	53.48	6.18	53.47	43.60	35.80	47.91	50.68	37.10	45.47	59.89
Yb	2.56	2.01	1.93	1.639	1.957	0.619	1.747	2.13	2.54	2.17	1.92	2.85	2.79	2.32
Th	17.65	16.09	16.41	17.08	13.94	6.37	15.10	15.45	12.78	14.03	15.26	13.94	14.60	14.44
Th/Sc	0.90	0.96	0.90	1.08	0.94	0.62	1.06	0.79	0.72	0.98	0.98	0.80	0.77	0.90
La/Sc	2.80	2.89	2.43	3.22	3.61	0.60	3.75	2.23	2.02	3.35	3.24	2.13	2.39	3.73
Th/Co	0.98	1.04	1.49	1.29	1.03	0.33	0.88	0.60	0.64	1.26	0.72	0.65	0.64	0.52
(La/Yb) <sub>N</sub>	14.50	16.38	15.55	21.04	18.47	6.75	20.69	13.86	9.52	14.91	17.81	8.81	10.99	17.42
$\alpha^{Al}Na$	3.7	4.4	4.9	3.4	3.7	3.9	4.6	19.9	1.9	3.1	3.5	1.7	1.5	2.3
$\alpha^{Al}Sr$	4.8	7.2	23.2	6.5	11.7	7.8	10.9	20.7	4.4	3.0	3.4	3.8	3.3	2.7
$\alpha^{Al}Mg$	1.9	1.8	1.8	2.5	2.2	2.7	3.2	1.5	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.1
$\alpha^{Al}K$	1.1	1.0	0.8	1.2	1.0	1.2	0.9	0.6	0.7	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8
$\alpha^{Al}Ba$	1.2	1.5	1.3	1.7	1.7	2.5	1.6	1.3	1.6	1.1	1.4	1.3	1.5	1.5

меньше, чем общее число их в исследованных выборках) ряда стратиграфических уровней всех трех изучаемых нами объектов. Для каждой свиты или подсвиты при обсуждении материала использованы анализы с содержанием SiO<sub>2</sub> <65–67 мас. %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 15 мас. % и величинами ЩМ (щелочной модуль, Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O) <0.50 и ГМ (гидролизатный модуль (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* + MnO)/SiO<sub>2</sub>) > 0.30. Такой жесткий отбор аналитических данных обеспечивает (Юдович, Кетрис, 2000) возможность рабо-

ты именно с глинистыми породами. В итоге, как можно видеть в табл. 1 и 2, мы оперируем только данными для образцов, которые по валовому химическому составу принадлежат именно породам глинистым.

Распределение точек состава исследованных образцов глинистых пород на диаграмме НКМ–ФМ (Юдович, Кетрис, 2000) показывает, что мы имеем дело преимущественно с хлорит-сметтит-иллитовыми и иллитовыми глинами с тонкорастертым

**Таблица 2.** Валовый химический состав представительных образцов глинистых пород ряда подцвет черномаренской свиты верхнего венда Среднего Урала и величины собственных им некоторых индикаторных отношений редких и рассеянных элементов и альфа-индексов

**Table 2.** Bulk chemical composition (representative samples) of clay rocks of a number of subformations of the Chernyi Kamen Formation of the Upper Vendian (Middle Urals) and the values of some indicator ratios of trace elements and alpha indices characteristic of them

Компоненты, индикаторные отношения, альфа-индексы	Вилухинская подцвет																			
	62.56	61.46	61.18	61.17	59.22	58.54	59.16	58.28	60.75	60.20	50.92	61.51	55.96	59.95	61.54	53.10	61.27	61.76	57.70	61.00
SiO <sub>2</sub> , мас. %	62.56	61.46	61.18	61.17	59.22	58.54	59.16	58.28	60.75	60.20	50.92	61.51	55.96	59.95	61.54	53.10	61.27	61.76	57.70	62.08
TiO <sub>2</sub>	0.78	0.80	0.84	0.81	0.81	0.82	0.82	1.03	0.89	0.94	1.23	0.88	1.03	0.95	0.88	1.22	0.87	0.87	0.99	0.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.30	17.05	17.88	18.82	17.72	18.82	18.07	17.96	16.57	17.22	21.90	16.71	18.77	18.30	16.84	22.53	16.37	16.65	19.28	17.80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	7.93	8.62	7.83	6.65	8.69	8.52	8.92	6.80	6.83	6.60	5.74	7.10	6.47	6.57	7.21	5.66	7.58	7.04	6.73	6.82
MnO	0.11	0.08	0.06	0.05	0.06	0.06	0.07	0.05	0.09	0.07	0.04	0.05	0.04	0.04	0.12	0.04	0.15	0.10	0.04	0.03
MgO	2.77	2.74	2.73	2.81	2.49	2.86	2.83	2.23	2.27	2.24	2.17	2.32	2.44	2.37	2.27	2.25	2.39	2.37	2.50	2.55
CaO	0.31	0.43	0.20	0.33	0.31	0.16	0.22	0.53	0.50	0.53	1.36	0.43	0.48	0.42	0.37	0.42	0.41	0.42	0.39	0.34
K <sub>2</sub> O	2.80	3.32	3.56	3.94	4.53	3.84	3.95	4.72	4.32	4.56	6.81	4.28	5.12	4.68	4.18	5.25	4.05	4.13	5.23	4.27
Na <sub>2</sub> O	1.3	1.2	1.3	0.8	1.6	1.5	1.1	2.12	1.68	1.45	2.42	1.72	2.34	1.40	1.38	1.89	1.65	1.54	1.67	1.88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.18	0.22	0.14	0.14	0.11	0.15	0.12	0.19	0.16	0.19	0.66	0.18	0.21	0.20	0.17	0.20	0.17	0.18	0.24	0.17
П.п.п.	3.42	4.21	3.84	3.72	4.47	4.53	4.17	5.86	5.60	5.73	6.55	4.71	5.23	5.03	4.82	5.85	4.81	4.68	5.35	3.67
ГМ	0.42	0.43	0.43	0.43	0.46	0.48	0.47	0.44	0.40	0.41	0.57	0.40	0.47	0.43	0.41	0.55	0.41	0.40	0.47	0.42
ЩМ	0.46	0.37	0.36	0.21	0.35	0.40	0.27	0.45	0.39	0.32	0.36	0.40	0.46	0.30	0.33	0.36	0.41	0.37	0.32	0.44
Sc, г/т	24.59	30.73	34.92	29.82	21.70	28.02	31.41	19.53	16.62	15.03	25.21	16.24	19.88	17.52	16.94	22.84	16.06	16.88	18.65	12.52
Co	16.02	14.06	12.18	12.41	20.68	12.10	17.43	14.15	15.05	12.09	10.02	14.77	13.94	14.92	14.82	10.07	16.97	15.83	15.27	11.82
Sr	60.76	61.82	52.81	57.72	57.00	41.58	53.31	88.61	85.51	69.97	80.86	78.28	95.97	82.34	77.93	94.87	72.66	78.08	81.00	69.52
Ba	360.2	449.3	463.4	454.6	842.7	342.7	613.1	295.4	307.1	261.5	366.8	293.4	353.0	313.6	346.4	423.7	328.6	357.2	323.6	352.0
La	24.44	41.31	35.36	20.13	18.20	13.43	43.67	45.37	40.53	36.89	68.94	40.33	50.74	44.89	41.66	55.19	38.86	41.52	47.62	24.63
Yb	1.85	2.48	2.24	1.89	1.41	1.15	2.13	3.08	2.66	2.41	4.34	2.66	3.28	2.89	2.69	3.68	2.51	2.69	3.02	2.07
Th	9.43	11.63	11.80	8.76	7.79	6.17	11.29	14.00	12.14	10.64	17.96	11.61	15.31	13.44	12.16	16.39	11.32	12.22	14.43	8.00
Th/Sc	0.38	0.38	0.34	0.29	0.36	0.22	0.36	0.72	0.73	0.71	0.71	0.72	0.77	0.77	0.72	0.72	0.71	0.72	0.77	0.64
La/Sc	0.99	1.34	1.01	0.67	0.84	0.48	1.39	2.32	2.44	2.45	2.73	2.48	2.55	2.56	2.46	2.42	2.42	2.46	2.55	1.97
Th/Co	0.59	0.83	0.97	0.71	0.38	0.51	0.65	0.99	0.81	0.88	1.79	0.79	1.10	0.90	0.82	1.63	0.67	0.77	0.95	0.68
(La/Yb) <sub>N</sub>	8.92	11.26	10.66	7.19	8.67	7.89	13.80	9.92	10.27	10.33	10.73	10.21	10.43	10.48	10.43	10.13	10.45	10.41	10.63	8.01
α <sup>Al</sup> Na	2.9	2.9	3.0	4.8	2.4	2.6	3.6	1.8	2.1	2.5	1.9	2.1	1.7	2.8	2.6	2.5	2.1	2.3	2.5	2.0
α <sup>Al</sup> Sr	5.9	5.7	7.0	6.8	6.4	9.4	7.0	4.2	4.0	5.1	5.6	4.4	4.1	4.6	4.5	4.9	4.7	4.4	4.9	5.3
α <sup>Al</sup> Mg	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	1.3	1.2	1.2	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6	1.1	1.1	1.2	1.1
α <sup>Al</sup> K	1.1	0.9	0.9	0.9	0.7	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8
α <sup>Al</sup> Ba	1.9	1.5	1.6	1.7	0.8	2.2	1.2	2.5	2.2	2.7	2.4	2.3	2.1	2.4	2.0	2.1	2.0	1.9	2.4	2.0



Таблица 2. Продолжение  
Table 2. Continuation

Компоненты, индикаторные отношения, альфа-индексы	Синекамская подови́га																			
	57.46	55.50	61.92	60.61	60.05	61.26	61.98	59.13	60.81	58.20	59.85	58.61	58.08	61.98	59.50	62.08	59.56	59.63	60.40	60.86
SiO <sub>2</sub> , мас. %	61.41																			
TiO <sub>2</sub>	0.94	1.04	0.82	0.88	0.91	0.90	0.84	0.95	0.89	1.01	0.86	0.91	0.97	0.83	0.94	0.85	0.91	0.93	0.90	0.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.14	20.76	17.11	16.61	17.72	17.43	16.79	17.63	16.94	17.85	16.11	18.52	19.17	16.38	18.71	16.70	17.33	17.36	16.91	17.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	7.60	6.80	6.87	6.70	6.87	6.80	6.43	6.82	6.83	7.41	7.89	6.65	6.68	7.25	6.50	6.64	7.43	7.49	7.37	6.61
MnO	0.14	0.04	0.10	0.11	0.15	0.06	0.06	0.14	0.07	0.09	0.19	0.04	0.04	0.09	0.05	0.13	0.12	0.09	0.07	0.06
MgO	2.69	2.36	2.34	2.63	2.55	2.54	2.54	2.47	2.61	2.47	2.57	2.54	2.56	2.48	2.70	2.44	2.64	2.96	2.46	2.45
CaO	0.71	0.49	0.49	0.76	0.61	0.58	0.49	0.57	0.66	0.53	0.77	0.53	0.63	0.62	0.56	0.60	0.60	0.95	0.59	0.55
K <sub>2</sub> O	4.79	5.81	3.93	4.12	4.56	4.08	3.94	4.48	4.25	4.63	4.03	4.75	5.10	4.01	4.75	4.09	4.59	4.48	4.24	4.43
Na <sub>2</sub> O	1.40	1.30	1.10	1.50	0.90	1.40	1.40	1.30	1.00	1.50	1.50	1.50	1.00	0.60	2.10	1.40	1.30	1.60	1.20	1.10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.22	0.20	0.16	0.17	0.19	0.17	0.16	0.19	0.15	0.18	0.18	0.16	0.26	0.16	0.21	0.16	0.18	0.18	0.18	0.16
П.л.п.	5.00	4.30	3.80	4.30	4.50	4.05	4.00	4.70	4.60	4.80	4.70	4.80	5.35	4.10	4.40	4.10	4.50	5.00	5.00	4.50
ГМ	0.47	0.52	0.40	0.40	0.43	0.41	0.39	0.43	0.41	0.45	0.42	0.45	0.46	0.40	0.44	0.39	0.43	0.43	0.42	0.42
ЦМ	0.29	0.22	0.28	0.36	0.20	0.34	0.36	0.29	0.24	0.32	0.37	0.32	0.20	0.15	0.44	0.34	0.28	0.36	0.28	0.25
Sc, г/т	23.37	20.98	17.35	18.37	19.34	17.30	19.05	16.90	16.61	19.88	6.71	21.50	20.29	16.73	21.61	15.27	17.50	20.47	19.60	18.61
Co	18.73	15.42	17.68	20.35	18.16	18.13	22.35	16.18	17.09	20.97	11.69	16.61	16.11	19.57	19.77	19.34	19.01	19.72	19.27	16.75
Sr	94.58	99.02	82.53	89.50	87.26	83.54	97.01	73.46	54.87	87.87	25.25	98.06	86.00	80.32	93.39	81.77	75.06	83.78	82.49	83.85
Ba	431.73	811.07	523.79	371.68	680.55	606.61	970.47	459.63	571.64	413.05	265.17	412.64	361.76	688.10	463.05	396.73	328.54	336.89	356.39	385.15
La	65.91	55.78	48.44	50.47	51.86	49.13	52.92	35.49	31.59	55.75	7.99	58.35	58.60	48.02	47.48	29.72	49.60	52.20	53.02	51.02
Yb	4.06	4.03	3.57	3.51	3.59	3.47	3.64	2.62	3.00	3.58	0.92	4.19	3.92	3.55	4.15	3.06	3.40	3.52	3.65	3.57
Th	20.34	19.90	15.98	16.97	17.60	16.99	17.90	15.89	8.65	17.67	1.93	18.90	18.42	16.10	21.04	14.69	17.43	17.39	17.20	16.97
Th/Sc	0.87	0.95	0.92	0.92	0.91	0.98	0.94	0.94	0.52	0.89	0.29	0.88	0.91	0.96	0.97	0.96	1.00	0.85	0.88	0.91
La/Sc	2.82	2.66	2.79	2.75	2.68	2.84	2.78	2.10	1.90	2.80	1.19	2.71	2.89	2.87	2.20	1.95	2.83	2.55	2.70	2.74
Th/Co	1.09	1.29	0.90	0.83	0.97	0.94	0.80	0.98	0.51	0.84	0.16	1.14	1.14	0.82	1.06	0.76	0.92	0.88	0.89	1.01
(La/Yb) <sub>N</sub>	10.96	9.35	9.17	9.71	9.75	9.56	9.82	9.16	7.12	10.53	5.84	9.41	10.10	9.15	7.73	6.56	9.87	10.02	9.82	9.66
$\alpha^{Al}Na$	2.8	3.4	3.3	2.4	4.2	2.6	2.6	2.9	3.6	2.5	2.3	2.6	4.1	5.8	1.9	2.5	2.8	2.3	3.0	3.4
$\alpha^{Al}Sr$	4.0	4.3	4.3	3.8	4.2	4.3	3.6	5.0	6.4	4.2	13.2	3.9	4.6	4.2	4.2	4.2	4.8	4.3	4.3	4.4
$\alpha^{Al}Mg$	1.1	1.4	1.2	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2	1.0	1.2	1.0	1.2	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	0.9	1.1	1.2
$\alpha^{Al}K$	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
$\alpha^{Al}Ba$	1.7	1.0	1.3	1.8	1.1	1.2	0.7	1.5	1.2	1.7	2.5	1.8	2.1	1.0	1.6	1.7	2.1	2.1	1.9	1.9

Таблица 2. Продолжение  
Table 2. Continuation

Компоненты, индикаторные отношения, альфа-индексы	Коноваловская подгруппа																			
	60.23	62.52	61.61	61.57	59.88	61.52	62.42	61.35	64.25	61.87	60.55	63.03	60.74	61.09	62.40	61.74	59.72	60.27	61.76	61.56
SiO <sub>2</sub> , мас. %																				
TiO <sub>2</sub>	0.99	0.90	0.88	0.88	0.87	0.90	0.93	0.91	0.81	0.88	1.08	0.89	0.90	0.93	0.89	0.88	0.95	0.97	0.90	0.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.00	15.87	16.28	15.59	16.65	16.28	16.68	17.01	15.24	16.03	16.86	16.29	16.39	17.14	16.27	15.81	16.33	16.82	15.64	16.03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	7.85	7.86	7.76	8.34	8.98	8.04	7.65	7.81	7.90	8.23	8.32	7.59	8.57	7.97	7.52	7.54	9.08	7.99	7.96	8.06
MnO	0.08	0.15	0.12	0.13	0.03	0.15	0.06	0.05	0.15	0.13	0.15	0.13	0.16	0.05	0.11	0.09	0.16	0.09	0.11	0.13
MgO	2.74	2.42	2.46	2.48	2.09	2.38	2.61	2.41	2.30	2.53	2.58	2.36	2.74	2.55	2.71	2.75	2.71	2.70	2.61	2.65
CaO	0.51	0.36	0.36	0.47	0.23	0.34	0.37	0.23	0.42	0.47	0.42	0.37	0.57	0.25	0.62	0.87	0.33	0.41	0.58	0.51
K <sub>2</sub> O	4.19	3.60	3.75	3.61	4.27	3.80	3.82	4.11	2.99	3.67	3.80	3.44	3.89	4.11	3.66	3.57	3.85	4.17	3.70	3.79
Na <sub>2</sub> O	0.42	1.28	1.32	0.60	1.15	0.99	0.89	1.34	1.33	1.09	0.40	1.68	0.66	0.77	0.67	1.31	1.85	1.54	1.18	0.84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.17	0.15	0.19	0.16	0.13	0.17	0.12	0.17	0.17	0.17	0.16	0.17	0.12	0.17	0.14	0.18	0.17	0.17	0.17
П.п.п.	5.45	5.10	5.10	5.10	6.60	5.30	5.10	5.30	4.20	5.00	5.30	4.40	5.40	5.20	5.15	5.30	5.80	5.70	5.25	5.25
ГМ	0.43	0.40	0.41	0.41	0.44	0.41	0.41	0.42	0.38	0.41	0.44	0.40	0.43	0.43	0.40	0.39	0.44	0.43	0.40	0.41
ШМ	0.10	0.36	0.35	0.17	0.27	0.26	0.23	0.33	0.44	0.30	0.11	0.49	0.17	0.19	0.18	0.37	0.48	0.37	0.32	0.22
Sc, г/т	19.16	16.20	20.21	25.19	23.35	24.20	19.26	22.75	13.07	18.70	19.11	16.99	21.65	23.11	18.71	13.77	21.20	20.98	17.93	21.01
Co	16.69	19.73	20.96	21.37	15.47	35.26	18.37	17.04	14.51	18.06	22.22	17.13	23.62	23.03	14.74	25.46	17.58	16.29	19.39	20.34
Sr	75.12	68.10	85.79	110.71	105.85	92.79	75.13	75.96	70.72	87.03	84.12	77.57	91.68	80.25	86.18	71.28	76.52	75.35	81.19	90.51
Ba	330.86	324.02	423.47	503.29	517.64	454.14	341.16	391.33	342.92	403.48	382.72	376.62	414.45	431.20	422.43	305.59	368.00	389.15	357.21	441.87
La	54.65	22.35	60.04	74.68	66.90	67.90	56.93	63.11	39.22	56.25	60.56	53.47	63.50	65.71	55.60	45.57	62.65	60.53	53.12	62.31
Yb	3.07	2.45	3.45	4.27	3.45	4.01	3.15	3.45	2.50	3.37	3.47	3.26	3.46	3.58	3.55	2.66	3.64	3.22	3.08	3.51
Th	15.78	12.62	18.50	22.56	19.93	20.77	16.90	19.11	12.01	17.15	17.44	16.00	18.98	20.62	17.04	13.61	18.42	18.35	16.13	18.29
Th/Sc	0.82	0.78	0.92	0.90	0.85	0.86	0.88	0.84	0.92	0.92	0.91	0.94	0.88	0.89	0.91	0.99	0.87	0.87	0.90	0.87
La/Sc	2.85	1.38	2.97	2.96	2.87	2.81	2.96	2.77	3.00	3.01	3.17	3.15	2.93	2.84	2.97	3.31	2.96	2.89	2.96	2.97
Th/Co	0.95	0.64	0.88	1.06	1.29	0.59	0.92	1.12	0.83	0.95	0.78	0.93	0.80	0.90	1.16	0.53	1.05	1.13	0.83	0.90
(La/Yb) <sub>N</sub>	12.03	6.16	11.76	11.82	13.10	11.44	12.20	12.36	10.60	11.28	11.78	11.10	12.40	12.40	10.58	11.58	11.64	12.70	11.65	12.01
α <sup>ANa</sup>	8.6	2.6	2.6	5.5	3.1	3.5	4.0	2.7	2.4	3.1	9.0	2.1	5.3	4.7	5.2	2.6	1.9	2.3	2.8	4.1
α <sup>ASr</sup>	4.7	4.8	3.9	2.9	3.3	3.6	4.6	4.6	4.5	3.8	4.2	4.4	3.7	4.4	3.9	4.6	4.4	4.6	4.0	3.7
α <sup>AMg</sup>	1.0	1.1	1.1	1.0	1.3	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1	1.0	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
α <sup>AK</sup>	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8
α <sup>ABa</sup>	2.1	2.0	1.6	1.3	1.3	1.4	2.0	1.8	1.8	1.6	1.8	1.7	1.6	1.6	1.6	2.1	1.8	1.7	1.8	1.5

Таблица 2. Окончание  
Table 2. Ending

Компоненты, индикаторные отношения, альфа-индексы	Крутихинская подсувита																					
	63.07	61.39	62.00	59.88	59.17	59.35	61.40	60.64	59.52	57.33	57.82	59.84	58.76	60.54	57.73	61.30	61.95	61.61	59.79	61.78	60.12	59.62
SiO <sub>2</sub> , мас. %	0.87	0.89	0.90	0.91	0.95	0.90	0.89	0.89	0.95	0.91	0.86	0.93	0.86	0.91	0.87	0.87	0.95	0.88	0.89	0.85	0.86	0.87
TiO <sub>2</sub>	16.84	16.85	16.46	17.10	18.42	16.64	17.22	17.66	17.20	16.52	18.17	17.00	17.58	18.03	17.72	16.63	17.82	16.56	17.63	16.69	16.50	16.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.51	7.26	7.15	8.12	7.12	8.69	7.19	7.46	7.97	10.88	8.42	7.91	8.62	7.18	8.59	7.83	6.26	7.93	7.42	7.68	8.79	9.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.03	0.05	0.07	0.06	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.04	0.35	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05
MnO	1.95	2.36	2.41	2.43	2.30	2.30	2.01	1.84	2.00	2.11	2.10	2.04	2.05	1.77	2.11	1.83	1.84	1.83	1.95	1.88	1.94	1.90
MgO	0.57	0.43	0.49	0.37	0.43	0.51	0.27	0.27	0.29	0.30	0.28	0.42	0.28	0.28	0.29	0.43	0.48	0.46	0.45	0.35	0.42	0.43
CaO	3.73	4.06	3.97	4.55	4.99	4.30	3.75	4.16	4.14	4.26	4.37	3.50	3.79	3.74	4.07	4.38	4.30	4.26	4.79	4.31	4.38	4.82
K <sub>2</sub> O	1.80	1.40	1.40	1.10	1.00	1.20	1.65	1.34	1.74	1.38	1.36	1.75	1.56	1.65	1.46	1.76	1.46	1.34	1.47	1.70	1.45	1.38
Na <sub>2</sub> O	0.17	0.19	0.19	0.14	0.13	0.19	0.11	0.10	0.14	0.16	0.12	0.35	0.09	0.08	0.12	0.14	0.22	0.16	0.16	0.13	0.17	0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.00	4.90	4.80	5.50	5.70	5.10	5.30	5.50	5.80	5.90	6.20	6.00	6.10	5.50	6.70	4.90	4.60	4.80	5.50	4.30	5.20	5.40
П.л.п.	0.38	0.41	0.40	0.44	0.45	0.44	0.41	0.43	0.44	0.49	0.48	0.44	0.46	0.43	0.47	0.41	0.40	0.41	0.43	0.41	0.44	0.44
ГМ	0.48	0.34	0.35	0.24	0.20	0.28	0.44	0.32	0.42	0.32	0.31	0.50	0.41	0.44	0.36	0.40	0.34	0.31	0.31	0.39	0.33	0.29
ЩМ	14.85	10.04	16.93	18.89	21.16	19.16	17.62	16.64	18.00	19.30	20.83	17.50	17.59	19.58	19.25	16.62	16.99	16.19	19.15	16.51	15.98	16.63
Sc, г/т	11.32	14.27	17.02	17.72	16.42	17.71	17.03	14.68	15.02	17.60	18.86	18.93	17.14	21.66	18.15	15.75	12.23	13.48	12.83	15.06	13.74	13.90
Co	94.71	48.44	80.33	69.45	79.34	81.96	67.68	58.36	68.12	67.11	68.22	76.17	67.68	64.57	85.78	63.58	55.12	58.40	60.54	55.56	65.82	63.48
Sr	351.16	187.76	383.49	357.72	338.73	468.34	473.95	444.23	438.10	500.05	416.35	761.63	462.63	565.66	546.15	573.30	588.10	775.28	558.92	674.94	726.16	664.75
Ba	45.71	20.34	50.26	48.23	56.22	55.97	47.82	19.76	53.32	51.63	55.11	53.19	49.61	50.17	55.28	48.40	51.56	48.29	53.35	48.88	45.83	48.31
La	3.08	2.23	3.28	3.17	3.41	3.77	3.08	2.43	3.24	3.40	3.31	3.55	2.96	3.51	2.97	3.30	3.78	3.41	3.69	3.81	3.36	3.39
Yb	14.60	6.55	15.93	15.70	19.01	18.90	15.07	13.64	15.99	16.33	17.36	15.62	15.10	16.22	14.29	15.89	17.20	15.49	17.48	15.72	14.62	15.07
Th	0.98	0.65	0.94	0.83	0.90	0.99	0.86	0.82	0.89	0.85	0.83	0.89	0.86	0.83	0.74	0.96	1.01	0.96	0.91	0.95	0.91	0.91
Th/Sc	3.08	2.03	2.97	2.55	2.66	2.92	2.71	1.19	2.96	2.68	2.65	3.04	2.82	2.56	2.87	2.91	3.03	2.98	2.79	2.96	2.87	2.91
La/Sc	1.29	0.46	0.94	0.89	1.16	1.07	0.88	0.93	1.06	0.93	0.92	0.83	0.88	0.75	0.79	1.01	1.41	1.15	1.36	1.04	1.06	1.08
Th/Co	10.03	6.15	10.36	10.28	11.15	10.03	10.49	5.50	11.13	10.26	11.24	10.12	11.34	9.65	12.59	9.91	9.22	9.57	9.77	8.68	9.23	9.64
(La/Yb) <sub>N</sub>	2.0	2.6	2.5	3.3	3.9	3.0	2.2	2.8	2.1	2.5	2.8	2.1	2.4	2.3	2.6	2.0	2.6	2.6	2.6	2.1	2.4	2.5
α <sup>Al</sup> Na	3.7	7.2	4.3	5.1	4.8	4.2	5.3	6.3	5.2	5.1	5.5	4.6	5.4	5.8	4.3	5.4	6.7	5.9	6.0	6.2	5.2	5.4
α <sup>Al</sup> Sr	1.4	1.2	1.1	1.1	1.3	1.2	1.4	1.5	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4	1.6	1.4	1.5	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4
α <sup>Al</sup> Mg	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
α <sup>Al</sup> K	1.9	3.6	1.7	1.9	2.2	1.4	1.5	1.6	1.6	1.3	1.8	0.9	1.5	1.3	1.3	1.2	1.2	0.9	1.3	1.0	0.9	1.0
α <sup>Al</sup> Ba																						

калиевым полевым шпатом и продуктами их пост-седиментационных (в основном катагенез, меньше – начальный метакатагенез) трансформаций (Постникова, 1977; Лагутенкова, Чепикова, 1982; Аблизин и др., 1982; Анфимов, 1997; Маслов и др., 2008; Гражданкин и др., 2010; Маслов, 2012).

Интенсивность выветривания для каждого химического элемента, вовлеченного в инконгруэнтное выветривание силикатных минералов ( $\alpha$  values/ $\alpha^{\text{AlE}}$ ), как мы уже отмечали ранее (Маслов, 2025), первоначально рассчитывалась путем сравнения его концентрации с концентрацией какого-либо немобильного элемента (например, редкоземельных элементов, Sc, Ti, Th и др.) в образцах и в верхней континентальной коре (UCC) (Gaillardet et al., 1999). Однако, так как РЗЭ, Th и Ti содержатся в осадках, в том числе в тонкозернистых, преимущественно в плотных акцессорных минералах, и, таким образом, их концентрация в существенной степени зависит от гидравлической сортировки, позднее было предложено (Garzanti et al., 2013) рассчитывать значения  $\alpha$  для любого элемента E по отношению к немобильному Al. Поскольку Al не характерен для плотных акцессориев, то значения  $\alpha^{\text{AlE}}$  могут быть использованы и для оценки выветривания в образцах, где концентрация акцессорных минералов высока. Для расчета  $\alpha^{\text{AlE}}$  применяется формула  $[Al/E]_{\text{обр}}/[Al/E]_{\text{UCC}}$  (Garzanti et al., 2013, 2014). Данные о содержании Al и других элементов в UCC заимствованы из публикации (Rudnick, Gao, 2014); для перевода содержания оксидов (мас. %) в содержание элементов использованы коэффициенты, приведенные в работах (Интерпретация..., 2001; Маслов, 2005). Величина  $\alpha^{\text{AlE}} \approx 1$  показывает, что концентрация элемента E по отношению к Al сравнима с его концентрацией в UCC. Значение  $\alpha^{\text{AlE}} > 1$  указывает на деплетирование в породе данного элемента<sup>1</sup>, которое можно объяснить выветриванием (Garzanti et al., 2013). Соответственно,  $\alpha^{\text{AlE}} < 1$  предполагает обогащение осадка тем или иным элементом. Величины  $\alpha^{\text{AlE}}$  для большинства подвижных элементов выше во фракции <2 мкм, где концентрируются глинистые минералы, богатые Al.

Хотя значения  $\alpha^{\text{AlE}}$  минимизируют эффект гидравлической сортировки различных компонентов взвесей, они, как правило, подвержены влиянию других процессов, происходящих в суспензиях (Bouchez et al., 2011; Garzanti et al., 2011). Так, например, установлено, что во взвешенных наносах Амазонки и Ганга-Брахмапутры содержание Na увеличивается с глубиной воды быстрее, чем концентрации Sr и Ca. Для Nd, Sm и Th, напротив, наблюдается только небольшое снижение концентраций (Garzanti et al., 2013). В результате значения  $\alpha^{\text{AlE}}$

для многих элементов ведут себя во взвеси с увеличением глубины по-разному, но в целом фиксируемые расхождения незначительны и в конечном счете ими можно пренебречь (Garzanti et al., 2022).

В качестве индикаторов состава пород-источников тонкой алюмосиликокластики в данной работе нами применены такие отношения редких и рассеянных элементов, как Th/Sc, La/Sc, Th/Co и (La/Yb)<sub>N</sub>. При расчете последнего параметра использованы содержания РЗЭ в хондрите (Taylor, McLennan, 1985). Выбор указанных отношений основан на существенном различии их значений в гранитах и основных магматических породах (Condie, 1993; Интерпретация..., 2001; Маслов, 2005).

Так, для средних архейских гранитов величина Th/Sc составляет  $\approx 3.75$ , для позднеархейских андезитов она равна  $\approx 0.18$ , а базальтов раннего архея – 0.03 (Маслов и др., 2020; см. также ссылки в этой работе). Аналогичный нисходящий тренд мы видим и для параметра La/Sc (12.50, 0.90 и 0.20 соответственно). В средних фанерозойских гранитах параметр Th/Sc имеет величину 3.60, а в известково-щелочных базальтах того же временного интервала – 0.07. Значение индикаторного отношения Th/Co для средних архейских гранитов составляет 4.29, для андезитов позднего архея – 0.07, базальтов того же возраста – 0.02. Подобным образом ведет себя и параметр (La/Yb)<sub>N</sub>.

Еще один возможный индикатор состава пород – источников тонкой алюмосиликокластики – отношение  $Al_2O_3/TiO_2$  (McLennan et al., 1979). Для средних гранитов архея этот параметр составляет  $\approx 59.2$ , для андезитов позднего архея – 16.4, а для базальтов позднего архея – 15.4 (расчет выполнен по данным из работы (Condie, 1993)).

Для проверки возможности использования указанных соотношений на примере глинистых пород бакальской, машакской и инзерской свит рифея Башкирского мегантиклинория, а также бирьянской подсвиты зильмердакской свиты нами выполнен анализ корреляционных связей между отношениями Th/Sc и La/Sc, Th/Sc и Th/Co, Th/Sc и (La/Yb)<sub>N</sub>, а также Th/Sc и  $Al_2O_3/TiO_2$ . В результате установлено, что для первой из перечисленных пар отношений в трех из четырех случаев (исключение составляют глинистые сланцы бирьянской подсвиты) наблюдается статистически значимая<sup>2</sup> положительная корреляция. Отношения Th/Sc и Th/Co характеризуются значимой положительной корреляцией в выборках аналитических материалов для глинистых пород бакальской, машакской и инзерской свит, а также бирьянской подсвиты зильмердакской свиты. Отношения Th/Sc и (La/Yb)<sub>N</sub> свя-

<sup>1</sup> Некоторые авторы (см., например: Deng et al., 2022) используют величину  $\alpha^{\text{AlE}} > 2$ .

<sup>2</sup> Статистическую значимость или незначимость величин коэффициентов корреляции мы определяем по таблице (Соловов, Матвеев, 1985, прил. VII).

заны статистически значимой корреляцией в трех случаях (бакальская, машакская и инзерская свиты) из четырех. Для пары параметров Th/Sc и  $Al_2O_3/TiO_2$  ситуация противоположная: в трех случаях (бакальская и инзерская свиты, бирьянская подсвита) из четырех статистически значимой корреляции между ними нет и только в тонкозернистых обломочных породах машакского стратиграфического уровня такая корреляция присутствует. Из сказанного можно сделать вывод, что наиболее приемлемыми индикаторами состава комплексов пород на палеоводосборах являются для рассматриваемых нами объектов отношения Th/Sc, La/Sc, Th/Co и  $(La/Yb)_N$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ ФАКТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Наша рабочая гипотеза, на которой будет базироваться все дальнейшее обсуждение, состоит в следующем: любая (положительная или отрицательная) статистически значимая корреляция величин альфа-индексов того или иного химического элемента и отношения-индикатора состава пород – источников тонкой алюмосиликокластики предполагает невозможность суждения по альфа-индексу об интенсивности выветривания. И, напротив, отсутствие такой корреляции свидетельствует о том, что значение альфа-индекса элемента E в осадке (в нашем случае – глинистой породе) определяется не составом пород на палеоводоразделах, а именно характером выветривания. Автор отдает себе отчет в том, что указанная гипотеза – это предельное упрощение природных взаимосвязей, где на валовый химический состав пород влияет множество иных, нежели петрофонд и интенсивность химического выветривания, факторов (например, постседиментационные преобразования глинистых минералов, карбонатизация, вынос и привнос калия, изменение состава петрофонда, вариации интенсивности выветривания во время формирования одной или другой свит, подпитка породных бассейнов глубинными флюидами и т. п.). Одно- и разнонаправленное воздействие части или всех перечисленных факторов в феноменологическом исследовании, как и при операциях с цифрами, учесть сейчас, увы, невозможно. Поэтому остается вернуться к простейшей модели и посмотреть, как обстоит дело в рассматриваемых нами ситуациях.

**Объект 1 – глинистые породы ряда свит рифея Южного Урала** (все рассматриваемые далее выборки аналитических данных можно отнести к небольшим). Величины коэффициентов корреляции между альфа-индексами разных элементов и индикаторными отношениями – показателями состава пород на палеоводосборах приведены в табл. 3. Ее анализ позволяет видеть следующее.

Для глинистых пород трех из четырех выбранных нами в типовом разрезе рифея стратиграфических уровней (бакальская и инзерская свиты, бирьянская подсвита зильмердакской свиты) величины  $\alpha^{Al}Na$  не имеют статистически значимой корреляции с индикаторными отношениями Th/Sc, La/Sc, Th/Co и  $(La/Yb)_N$ . Тонкозернистые обломочные породы машакской свиты демонстрируют значимую корреляцию величины  $\alpha^{Al}Na$  с отношениями Th/Sc, Th/Co и  $(La/Yb)_N$ . Величина коэффициента корреляции ( $r$ ) для пары  $\alpha^{Al}Na$  и La/Sc ( $-0.65$ ) практически сопоставима с величиной 5%-го уровня значимости для данного размера выборки ( $0.67$ ). Все в целом дает основание предполагать, что параметр  $\alpha^{Al}Na$  в глинистых породах данного стратиграфического уровня контролируется не интенсивностью выветривания, а составом пород на палеоводосборах.

Вместе с тем читатель может посчитать, что в случаях, например, инзерской или бакальской свит к изменению исходных (связанных именно с процессами выветривания) значений  $\alpha^{Al}Na$  привела иллитизация смектита при постседиментационных трансформациях глинистых пород и именно она является причиной отсутствия для глинистых пород названных стратиграфических уровней каких-либо значимых статистически корреляционных связей альфа-индекса натрия с индикаторными отношениями состава пород на палеоводосборах. Но не менее изменены постседиментационными процессами и тонкозернистые обломочные породы машакской свиты, а для них значимая корреляция  $\alpha^{Al}Na$  с отношениями Th/Sc, Th/Co и  $(La/Yb)_N$  присутствует. Поэтому представляется, что прямой взаимосвязи между вторичными процессами и вторичными изменениями величин  $\alpha^{Al}Na$  и вообще альфа-индексов в нашем случае не видно, хотя предполагать сказанное, конечно, можно.

Для  $\alpha^{Al}Sr$  статистически значимая корреляция с величинами всех используемых в настоящей публикации параметров – индикаторов состава комплексов пород на палеоводосборах наблюдается только для аргиллитов инзерской свиты. Есть такая взаимосвязь между  $\alpha^{Al}Sr$  и  $(La/Yb)_N$  – в выборке тонкозернистых обломочных пород бирьянской подсвиты зильмердакской свиты. Учитывая то, что основными носителями Sr в глинистых породах могут быть кальцит или плагиоклаз, мы проанализировали корреляционные связи в исследуемых выборках между содержаниями Sr, CaO и  $Na_2O$ . В результате выяснилось, что значимая положительная взаимосвязь между Sr и  $Na_2O$  ( $r = 0.89$ ) имеется только для тонкозернистых обломочных пород машакской свиты. Все остальные пары параметров статистически значимых корреляционных связей лишены.

Между  $\alpha^{Al}Mg$  и подавляющим большинством рассматриваемых нами отношений редких и рас-

**Таблица 3.** Значения коэффициентов корреляции между альфа-индексами и некоторыми отношениями редких и рассеянных элементов – индикаторами состава комплексов пород на палеоводосборах в глинистых породах различных стратиграфических уровней рифея Южного Урала

**Table 3.** Values of the correlation coefficients between alpha indices and some ratios of trace elements – indicators of the composition of rock complexes in paleo-catchments in clay rocks of various stratigraphic levels of the Riphean of the Southern Urals

Свита, подсвита	Коррелируемые параметры			
	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Бакальская (n = 8, f = 0.71)	-0.31	-0.19	-0.37	-0.18
Машакская (n = 9, f = 0.67)	-0.96	-0.65	-0.78	-0.72
Бирьянская (n = 15, f = 0.51)	-0.31	-0.13	-0.05	0.20
Инзерская (n = 8, f = 0.71)	-0.05	-0.39	-0.21	-0.38
	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Бакальская (n = 8, f = 0.71)	-0.17	-0.09	0.18	-0.04
Машакская (n = 9, f = 0.67)	0.67	-0.49	-0.44	-0.61
Бирьянская (n = 15, f = 0.51)	-0.15	-0.49	-0.33	-0.54
Инзерская (n = 8, f = 0.71)	-0.75	-0.88	-0.82	-0.86
	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Бакальская (n = 8, f = 0.71)	0.22	0.12	-0.20	0.20
Машакская (n = 9, f = 0.67)	-0.47	-0.26	-0.14	-0.40
Бирьянская (n = 15, f = 0.51)	-0.50	-0.16	-0.39	-0.10
Инзерская (n = 8, f = 0.71)	0.04	-0.10	0.29	-0.07
	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Бакальская (n = 8, f = 0.71)	0.04	-0.12	-0.02	-0.08
Машакская (n = 9, f = 0.67)	0.47	0.53	0.48	0.53
Бирьянская (n = 15, f = 0.51)	0.17	-0.23	0.09	0.01
Инзерская (n = 8, f = 0.71)	0.05	0.38	0.05	0.30
	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Бакальская (n = 8, f = 0.71)	-0.48	-0.55	-0.57	-0.47
Машакская (n = 9, f = 0.67)	-0.82	-0.39	-0.59	-0.45
Бирьянская (n = 15, f = 0.51)	-0.13	-0.51	-0.30	-0.55
Инзерская (n = 8, f = 0.71)	-0.62	-0.68	-0.49	-0.75

Примечание. Здесь и в табл. 4 и 5: n – число проанализированных образцов, f – величина 5%-го уровня значимости для числа степеней свободы (n – 2). В ячейках с серым фоном приведены статистически значимые величины коэффициентов корреляции.

Note. Here and in Tables 4 and 5: n is the number of analyzed samples, f is the value of the 5% significance level for the number of degrees of freedom (n – 2). The cells with a gray background show statistically significant values of the correlation coefficients.

сеянных элементов – индикаторов состава комплексов пород на палеоводосборах статистически значимой корреляции нет. Используя данный альфа-индекс, мы не считаем, что его величина в существенной степени контролируется общим составом пород палеоводосборов (“преимущественно кислым” или “преимущественно основным”).

Свойственные глинистым породам наших выборок содержание MgO и величина (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) главным образом таковы, что с учетом известных критериев Я.Э. Юдовича и М.П. Кетрис (2000, 2015) их нельзя рассматривать как содержащие какую-либо долю камуфлированной пирокластике. Только в подавляющем большинстве глинистых сланцев

бирьянской подсвиты зильмердакской свиты сумма оксидов натрия и калия превышает пороговое значение 8 мас. %, но в основном это обусловлено присутствием в них тонкорастертого калиевого полевого шпата – индикатора аридного типа литогенеза.

Между величинами  $\alpha^{Al}K$  и большинством индикаторов состава пород на палеоводосборах в глинистых породах всех четырех стратиграфических уровней стратотипа рифея статистически значимой корреляции нет. Следовательно, и величина  $\alpha^{Al}K$  является, скорее всего, показателем интенсивности выветривания.

Параметр  $\alpha^{Al}Ba$  не имеет статистически значимой корреляции со всеми используемыми в данной работе индикаторами состава пород на палеоводосборах только в случае глинистых сланцев бакальской свиты. Для тонкозернистых обломочных пород трех других стратиграфических уровней рифея хотя бы одно из четырех индикаторных отношений характеризуется статистически значимой корреляцией с величиной  $\alpha^{Al}Ba$ . По-видимому, предположение об отражении данным альфа-индексом интенсивности выветривания справедливо лишь отчасти. Вместе с тем только для глинистых пород машакской свиты характерна значимая положительная корреляция ( $r = 0.71$ ) между содержанием  $Ba$  и содержанием  $Na_2O$ . Глинистые породы трех других рассматриваемых в этой работе стратиграфических уровней рифея такой корреляции между  $Ba$  и оксидами натрия и калия (как одними из основных компонентов щелочных полевых шпатов-носителей  $Ba$ ) не обладают. Нет ее между  $K_2O$  и  $Ba$  и в тонкозернистых обломочных породах машакской свиты.

**Объект 2 – глинистые породы ряда свит венда Шкаповско-Шиханской впадины.** Этот объект, как и объект 1, представлен малыми аналитическими выборками. Величины коэффициентов корреляции альфа-индексов и индикаторов состава комплексов пород на палеоводосборах приведены в табл. 4.

Только глинистые породы старопетровской свиты обладают статистически значимой корреляцией между  $\alpha^{Al}Na$  и  $Th/Sc$ . Ни с одним другим индикаторным отношением, в том числе с  $La/Sc$ , этого не наблюдается. Нет значимой корреляции между  $\alpha^{Al}Na$  и всеми индикаторными отношениями и в глинистых породах салиховской и карлинской свит.

Глинистые породы старопетровской и салиховской свит в одной из четырех разных ситуаций демонстрируют статистически значимую корреляцию между  $\alpha^{Al}Sr$  и параметрами  $La/Sc$  и  $Th/Co$ . Глинистые породы карлинской свиты такой корреляции не имеют. Все сказанное заставляет относиться к утверждению о том, что величина  $\alpha^{Al}Sr$  так или иначе отражает интенсивность выветривания, с осторожностью. Похожую ситуацию мы видим и для  $\alpha^{Al}Ba$  – статистически значимая корреляция

данного параметра наблюдается с несколькими индикаторными отношениями, но на тех же стратиграфических уровнях – старопетровском и салиховском.

Параметр  $\alpha^{Al}Mg$  имеет значимую положительную корреляцию с индикаторным отношением  $Th/Co$  только в случае глинистых пород салиховской свиты. Значение  $r$  в этой ситуации (0.76) лишь ненамного больше, чем величина 5%-ного уровня значимости для данного размера выборки (0.754). Следовательно, определенно считать, что  $\alpha^{Al}Mg$  отражает интенсивность выветривания, а не контролируется составом комплексов пород на палеоводосборах, можно только для старопетровского и карлинского уровней венда Шкаповско-Шиханской впадины.

Более определенно такой вывод можно сделать в отношении  $\alpha^{Al}K$ . Ни с одним индикаторным отношением и ни на одном из рассматриваемых нами стратиграфических уровней объекта 2 статистически значимой корреляции у  $\alpha^{Al}K$  нет.

**Объект 3 – глинистые породы ряда подсвит чернокаменной свиты венда Среднего Урала.** В данном случае аналитические выборки включают от 22 до 38 валовых химических анализов, и, следовательно, их можно считать достаточно большими. Величины коэффициентов корреляции альфа-индексов и отношений ряда редких и рассеянных элементов-индикаторов состава комплексов пород на палеоводосборах для глинистых пород вилухинской, синемакской, коноваловской и крутихинской подсвит чернокаменной свиты приведены в табл. 5.

Статистически значимая корреляция между  $\alpha^{Al}Na$  с одной стороны и  $Th/Sc$  и  $La/Sc$  с другой характерна в данном объекте только для аргиллитов вилухинской подсвиты. Следовательно, значения  $\alpha^{Al}Na$  для глинистых пород синемакской, коноваловской и крутихинской подсвит дают возможность оценить интенсивность выветривания на палеоводосборах. Опираясь на значения  $\alpha^{Al}Sr$ , это же можно сделать только для аргиллитов коноваловской подсвиты чернокаменной свиты. Глинистые породы трех других подсвит названной свиты обладают значимой статистически корреляцией  $\alpha^{Al}Sr$  либо с двумя (вилухинская и крутихинская подсвиты), либо со всеми четырьмя (синемакская подсвита) индикаторными отношениями – показателями состава комплексов пород на палеоводоразделах.

Глинистые породы всех четырех рассматриваемых подсвит чернокаменной свиты характеризуются содержанием  $MgO < 3$  мас. % и значениями  $(Na_2O + K_2O) < 8$  мас. %. Это предполагает отсутствие в них примеси пирокластики. В то же время величины  $\alpha^{Al}Mg$  в глинистых породах вилухинской и синемакской подсвит, по всей видимости, контролируются составом пород палеоводосборов.

**Таблица 4.** Значения коэффициентов корреляции между альфа-индексами и некоторыми отношениями редких и рассеянных элементов – индикаторами состава комплексов пород на палеоводосборах в глинистых породах венда Шкаповско-Шиханской впадины

**Table 4.** Values of the correlation coefficients between alpha indices and some ratios of trace elements – indicators of the composition of rock complexes in paleo-catchments in Vendian clay rocks of the Shkapovo-Shikhan depression

Свита, подсвита	Коррелируемые параметры			
	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Старопетровская, (n = 6, f = 0.811)	0.91	0.69	0.53	0.80
Салиховская (n = 7, f = 0.754)	–0.19	0.14	–0.49	0.18
Карлинская (n = 7, f = 0.754)	–0.45	–0.33	–0.30	0.63
	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Старопетровская, (n = 6, f = 0.811)	–0.69	–0.87	–0.23	–0.74
Салиховская (n = 7, f = 0.754)	0.68	0.41	0.76	0.31
Карлинская (n = 7, f = 0.754)	–0.33	–0.40	–0.71	0.74
	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Старопетровская, (n = 6, f = 0.811)	–0.14	0.25	–0.58	0.10
Салиховская (n = 7, f = 0.754)	0.74	0.14	0.76	0.13
Карлинская (n = 7, f = 0.754)	0.36	0.23	–0.06	0.08
	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Старопетровская, (n = 6, f = 0.811)	–0.50	–0.21	–0.36	–0.43
Салиховская (n = 7, f = 0.754)	–0.34	–0.71	–0.15	–0.29
Карлинская (n = 7, f = 0.754)	–0.73	–0.65	–0.39	0.24
	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Старопетровская, (n = 6, f = 0.811)	–0.63	–0.31	–0.84	–0.17
Салиховская (n = 7, f = 0.754)	0.81	0.40	0.63	–0.03
Карлинская (n = 7, f = 0.754)	–0.30	–0.38	–0.67	0.74

Значения данного параметра в глинистых породах коноваловской и крутихинской подсвит, напротив, позволяют вместе с данными о величинах альфа-индексов других элементов реконструировать интенсивность выветривания.

Еще менее определенные выводы об интенсивности выветривания на палеоводосборах чернокаменского времени можно сделать из анализа корреляционных связей  $\alpha^{Al}K$  и  $\alpha^{Al}Ba$  с отношениями ряда редких и рассеянных элементов – индикаторами состава комплексов пород на палеоводосборах. Для первого из названных индексов статистически значимая корреляция не наблюдается только в аргиллитах синекаменской подсвиты, для второго аналогичная ситуация характерна для глинистых пород коноваловской подсвиты.

## ВЫВОДЫ

Приведенные в настоящей работе материалы и их обсуждение показывают, что как в относительно небольших (7–8 анализов), так и в средних по

размеру (22 анализов и более) аналитических выборках для глинистых/тонкозернистых обломочных пород наблюдаются разные взаимоотношения между  $\alpha^{Al}$  индексами – индикаторами интенсивности выветривания на палеоводосборах и отношениями ряда редких и рассеянных элементов – показателями состава комплексов пород, слагающих палеоводосборы.

Это может быть статистически значимая положительная или отрицательная корреляция, очевидно предполагающая различной формы контроль величин  $\alpha^{Al}$ -индексов составом пород – источников тонкой алюмосиликокластики. Подобного рода взаимоотношения характерны для  $\alpha^{Al}Na$  в тонкозернистых обломочных породах машакской свиты и аргиллитах старопетровской свиты и вилухинской подсвиты чернокаменской свиты,  $\alpha^{Al}Sr$  в аргиллитах инзерской свиты и синекаменской подсвиты чернокаменской свиты,  $\alpha^{Al}Ba$  в аргиллитах вилухинской и синекаменской подсвит чернокаменской свиты и ряда других стратиграфических уровней. Соответственно, в перечисленных



**Таблица 5.** Значения коэффициентов корреляции между альфа-индексами и некоторыми отношениями редких и рассеянных элементов – индикаторами состава комплексов пород на палеоводосборах в глинистых породах чернокаменского уровня венда Среднего Урала

**Table 5.** Values of the correlation coefficients between alpha indices and some ratios of trace elements – indicators of the composition of rock complexes in paleo-catchments in clay rocks of the Chernyi Kamen Formation (the Vendian of the Middle Urals)

Подсвета	Коррелируемые параметры			
	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Na \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Вилухинская (n = 22, f = 0.423)	–0.66	–0.64	–0.27	–0.08
Синекаменская (n = 38, f = 0.325)	0.003	0.07	0.03	0.06
Коноваловская (n = 22, f = 0.423)	–0.17	0.12	–0.03	0.20
Крутихинская (n = 24, f = 0.423)	0.06	–0.13	0.08	0.16
	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Sr \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Вилухинская (n = 22, f = 0.423)	–0.89	–0.86	–0.31	–0.23
Синекаменская (n = 38, f = 0.325)	–0.79	–0.61	–0.62	–0.48
Коноваловская (n = 22, f = 0.423)	–0.23	–0.27	–0.25	–0.20
Крутихинская (n = 24, f = 0.423)	–0.30	–0.46	–0.14	–0.62
	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Mg \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Вилухинская (n = 22, f = 0.423)	0.53	0.55	0.89	0.05
Синекаменская (n = 38, f = 0.325)	0.29	0.28	0.63	0.28
Коноваловская (n = 22, f = 0.423)	–0.32	–0.25	0.26	–0.002
Крутихинская (n = 24, f = 0.423)	0.11	–0.07	0.33	–0.18
	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}K \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Вилухинская (n = 22, f = 0.423)	–0.7	–0.72	–0.35	–0.31
Синекаменская (n = 38, f = 0.325)	0.16	0.19	–0.22	–0.04
Коноваловская (n = 22, f = 0.423)	0.48	0.13	–0.37	–0.36
Крутихинская (n = 24, f = 0.423)	–0.36	–0.13	–0.35	0.02
	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow Th/Sc$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow La/Sc$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow Th/Co$	$\alpha^{Al}Ba \leftrightarrow (La/Yb)_N$
Вилухинская (n = 22, f = 0.423)	0.67	0.65	0.43	–0.07
Синекаменская (n = 38, f = 0.325)	–0.37	–0.34	–0.18	–0.17
Коноваловская (n = 22, f = 0.423)	–0.12	–0.20	–0.40	–0.25
Крутихинская (n = 24, f = 0.423)	–0.51	–0.42	–0.42	–0.26

и других подобных случаях по альфа-индексам нельзя судить об интенсивности выветривания на палеоводосборах.

Чаше, однако, мы видим отсутствие статистически значимой корреляции между альфа-индексами и индикаторными отношениями редких и рассеянных элементов – показателями состава пород на палеоводосборах. Это можно наблюдать для глинистых пород бакальской свиты в случае  $\alpha^{Al}Mg$ , для тонкозернистых обломочных пород машакской свиты в случае  $\alpha^{Al}K$ , для аргиллитов салиховской и карлинской свит в случае  $\alpha^{Al}Na$  и  $\alpha^{Al}Ba$  (только карлинская свита). В глинистых породах синекаменской, коноваловской и крутихин-

ской подсвет чернокаменской свиты не наблюдается статистически значимая взаимосвязь между  $\alpha^{Al}Na$  и всеми использованными нами в данной работе индикаторными отношениями редких и рассеянных элементов – показателями состава комплексов пород на палеоводосборах (Th/Sc, La/Sc, Th/Co и (La/Yb)<sub>N</sub>). Соответственно, свойственные им средние величины  $\alpha^{Al}Na$  (3.2, 3.8 и 2.6) отражают интенсивность выветривания во время их формирования, и это выветривание было, по всей видимости, слабым, так как значения данного параметра от 2 до 5 характерны, например, в настоящее время для илов рек засушливой Намибии (Garzanti et al., 2014).

Общий вывод из всего сказанного прост: как и в случае многих других экзогенных литогеохимических индикаторов, использование альфа-индексов без исключения влияния на них различных побочных факторов возможно, но не позволяет получить корректную информацию об интенсивности выветривания прошлых эпох. Связано это с тем, что интегральный валовый химический состав глинистых пород, данные о котором поступают к исследователю из лабораторий, контролируется значительным числом факторов, реальный вклад каждого из которых трудно, а подчас невозможно оценить в процентах или долях. Это и минеральный состав материнских пород, и разная фертильность одних и тех же типов материнских пород в отношении разных минералов, и химический состав материнских пород, и процессы выветривания, и геодинамический фон, контролирующий, как полагают многие, общие особенности процессов осадконакопления, и процессы гидравлической и минералогической сортировки осадка, и разная плавучесть минералов во взвеси, и разная устойчивость их при транспортировке, и разная реакция минералов, а следовательно, и валового химического состава их взвесей и влекомых по дну рек компонентов на так называемый маргинальный фильтр, и разное поведение минералов взвесей в водной толще и на границе раздела вода/осадок. Несомненно, то или иное воздействие на валовый химический состав глинистых пород оказывают процессы субсинхронного с осадконакоплением вулканизма, литогенеза, а также метаморфизма. Свой вклад в возможные изменения состава глин могут вносить глубинные эманации и другие не упомянутые здесь факторы. Все это – прочная основа для глубокого пессимизма.

Тем не менее мы хорошо знакомы с колоссальным массивом работ, в которых авторы реконструируют палеогеодинамические обстановки формирования осадочных толщ по валовому химическому составу песчаников или пород глинистых. Почти столь же многочисленны публикации о палеоклимате, также опирающиеся во многом на данные. Предполагать, что их авторы обладают неким волшебным ключиком, оснований у нас нет. Поэтому, если данная работа ставит перед читателем больше вопросов, чем дает ответов, то может быть это и было главной целью ее автора?

### Благодарности

При подготовке работы использован ряд данных, любезно предоставленных автору Э.З. Гареевым и М.Т. Крупениным. Иллюстрации к статье выполнены Н.С. Глушковой. Всем перечисленным коллегам, как и анонимным рецензентам, взявшим на себя труд ознакомления с текстом, автор искренне признателен.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аблизин Б.Д., Ключина М.Л., Курбацкая Ф.А., Курбацкий А.М. (1982) Верхний рифей и венд западного склона Среднего Урала. М.: Наука, 140 с.
- Аксенов Е.М. (1998) История геологического развития Восточно-Европейской платформы в позднем протерозое. Дисс. ... д-ра геол.-мин. наук в форме науч. докл. СПб.: ИГГД РАН, 106 с.
- Анфимов Л.В. (1997) Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Ю. Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 290 с.
- Белоконь Т.В., Горбачев В.И., Балашова М.М. (2001) Строение и нефтегазоносность рифейско-вендских отложений востока Русской платформы. Пермь: ИПК “Звезда”, 108 с.
- Гражданкин Д.В., Маслов А.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л. (2010) Осадочные системы сыльвицкой серии (верхний венд Среднего Урала). Екатеринбург: УрО РАН, 280 с.
- Интерпретация геохимических данных. (2001) (Отв. ред. Е.В. Скляров). М.: Интермет Инжиниринг, 288 с.
- Лагутенкова Н.С., Чепикова И.К. (1982) Верхнедевонские отложения Волго-Уральской области и перспективы их нефтегазоносности. М.: Наука, 110 с.
- Маслов А.В. (2005) Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Екатеринбург: УГГУ, 289 с.
- Маслов А.В. (2012) Литогеохимия терригенных пород верхнего докембрия Волго-Уральской области. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 248 с.
- Маслов А.В. (2025)  $\alpha^{Al}$ -индексы глинистых пород рифея Южного Урала и особенности выветривания (первая попытка анализа). *Литосфера*, **25**(1), 96-113. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-1-96-113>
- Маслов А.В., Подковыров В.Н. (2023) Интенсивность химического выветривания в позднем докембрии: новые данные по стратотипу рифея (Южный Урал). *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **31**(2), 109-124. <https://doi.org/10.31857/S0869592X23020060>
- Маслов А.В., Гареев Э.З., Крупенин М.Т., Демчук И.Г. (1999) Тонкая алюмосиликокластика в верхнедевонском разрезе Башкирского мегантиклинория (к реконструкции условий формирования). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 324 с.
- Маслов А.В., Мельничук О.Ю., Мизенс Г.А., Титов Ю.В., Червяковская М.В. (2020) Реконструкция состава пород питающих провинций. Ст. 2. Лито- и изотопно-геохимические подходы и методы. *Литосфера*, **20**(1), 40-62. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-1-40-62>
- Маслов А.В., Ножкин А.Д., Подковыров В.Н., Летникова Е.Ф., Туркина О.М., Гражданкин Д.В., Дмитриева Н.В., Ишерская М.В., Крупенин М.Т., Ронкин Ю.Л., Гареев Э.З., Вещева С.В., Лепихина О.П. (2008) Геохимия тонкозернистых терригенных пород верхнего докембрия Северной Евразии. Екатеринбург: УрО РАН, 274 с.
- Нефтегазоносные и перспективные комплексы центральных и восточных областей Русской платформы. (1969) Т. I. Доордовикские отложения центральных и восточных областей Русской платформы. Л.: Недра, 168 с.
- Постникова И.Е. (1977) Верхний докембрий Русской

- плиты и его нефтеносность. М.: Недра, 222 с.
- Соловов А.П., Матвеев А.А. (1985) Геохимические методы поисков рудных месторождений. М.: МГУ, 232 с.
- Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология. (1983) (Отв. ред. Б.М. Келлер, Н.М. Чумаков). М.: Наука, 184 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2000) Основы литохимии. СПб.: Наука, 479 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2015) Геохимические и минералогические индикаторы вулканогенных продуктов в осадочных толщах. М.; Берлин: Директ-Медиа, 724 с.
- Bouchez J., Lupker M., Gaillardet J., France-Lanord C., Maurice L. (2011) How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 6955-6970. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.038>
- Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, **104**, 1-37. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90140-E](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90140-E)
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A. (1990) The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **97**(3-4), 256-267. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90046-Z](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90046-Z)
- Cullers R.L. (1995) The control on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, **123**(1-4), 107-131. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00050-V](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00050-V)
- Cullers R.L. (2002) Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chem. Geol.*, **191**(4), 305-327. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00133-X)
- Deng K., Yang S., Guo Y. (2022) A global temperature control of silicate weathering intensity. *Nature communications*, **13**, 1781. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29415-0>
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J. (1999) Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 4037-4051. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00307-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00307-5)
- Garzanti E., Andò S., France-Lanord C., Galy V., Censi P., Vignola P. (2011) Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **302**, 107-120. <https://doi.org/10.1086/719166>
- Garzanti E., Bayon G., Dinis P., Vermeesch P., Pastore G., Resentini A., Barbarano M., Ncube L., Van Niekerk H.J. (2022) The Segmented Zambezi Sedimentary System from Source to Sink. 2. Geochemistry, Clay Minerals, and Detrital Geochronology. *J. Geology*, **130**, 171-208. <https://doi.org/10.1086/719166>
- Garzanti E., Padoan M., Setti M., López-Galindo A., Villa I.M. (2014) Provenance versus weathering control on the composition of tropical river mud (southern Africa). *Chem. Geol.*, **366**, 61-74. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.016>
- Garzanti E., Padoan M., Setti M., Najman Y., Peruta L., Villa I.M. (2013) Weathering geochemistry and Sr-Nd fingerprints of equatorial upper Nile and Congo muds. *Chem. Geophys. Geosyst.*, **14**(2), 292-316. <https://doi.org/10.1002/ggge.20060>
- McLennan S.M., Fryer B.J., Young G.M. (1979) The geochemistry of the carbonate-rich Espanola Formation (Huronian) with emphasis on the rare earth elements. *Can. J. Earth Sci.*, **16**, 230-239. <https://doi.org/10.1139/e79-022>
- McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N. (1993) Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Processes controlling the composition of clastic sediments* (Ed. by M.J. Johnsson, A. Basu). *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **284**, 21-40. <https://doi.org/10.1130/SPE284-p21>
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry* (Ed. by H.D. Holland, K.K. Turekian). Oxford: Elsevier, 1-51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution: an Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. Oxford: Blackwell, 312 p.
- Wronkiewicz D.J., Condie K.C. (1990) Geochemistry and mineralogy of sediments from the Ventersdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: cratonic evolution during the early Proterozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(2), 343-354. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90323-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90323-D)

## REFERENCES

- Ablizin B.D., Klyuzhina M.L., Kurbatskaya F.A., Kurbatsky A.M. (1982) Upper Riphean and Vendian of the western slope of the Middle Urals. Moscow, Nauka Publ., 140 p. (In Russ.)
- Aksenov E.M. (1998) History of geological development of the East European platform in the late Proterozoic. Dr. geol. and min. sci. diss. St.Petersburg, IGGD RAN, 106 p. (In Russ.)
- Anfimov L.V. (1997) Lithogenesis in Riphean sedimentary strata of the Bashkir megaanticlinorium (South Urals). Ekaterinburg, UrO RAN, 290 p. (In Russ.)
- Belokon T.V., Gorbachev V.I., Balashova M.M. (2001) Structure and oil and gas potential of the Riphean-Vendian deposits in the east of the Russian platform. Perm, IPK "Zvezda" Publ., 108 p. (In Russ.)
- Bouchez J., Lupker M., Gaillardet J., France-Lanord C., Maurice L. (2011) How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**, 6955-6970. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.038>
- Condie K.C. (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, **104**, 1-37. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90140-E](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90140-E)
- Condie K.C., Wronkiewicz D.A. (1990) The Cr/Th ratio in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **97**(3-4), 256-267. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(90\)90046-Z](https://doi.org/10.1016/0012-821X(90)90046-Z)
- Cullers R.L. (1995) The control on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, **123**(1-4), 107-131. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00050-V](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00050-V)

- Cullers R.L. (2002) Implications of elemental concentrations for provenance, redox conditions, and metamorphic studies of shales and limestones near Pueblo, CO, USA. *Chem. Geol.*, **191**(4), 305-327. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00133-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00133-X)
- Deng K., Yang S., Guo Y. (2022) A global temperature control of silicate weathering intensity. *Nature communications*, **13**, 1781. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29415-0>
- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J. (1999) Geochemistry of large river suspended sediments: Silicate weathering or recycling tracer? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 4037-4051. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00307-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00307-5)
- Garzanti E., Andò S., France-Lanord C., Galy V., Censi P., Vignola P. (2011) Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments. 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **302**, 107-120. <https://doi.org/10.1086/719166>
- Garzanti E., Bayon G., Dinis P., Vermeesch P., Pastore G., Resentini A., Barbarano M., Ncube L., Van Niekerk H.J. (2022) The Segmented Zambezi Sedimentary System from Source to Sink. 2. Geochemistry, Clay Minerals, and Detrital Geochronology. *J. Geology*, **130**, 171-208. <https://doi.org/10.1086/719166>
- Garzanti E., Padoan M., Setti M., López-Galindo A., Villa I.M. (2014) Provenance versus weathering control on the composition of tropical river mud (southern Africa). *Chem. Geol.*, **366**, 61-74. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.016>
- Garzanti E., Padoan M., Setti M., Najman Y., Peruta L., Villa I.M. (2013) Weathering geochemistry and Sr-Nd fingerprints of equatorial upper Nile and Congo muds. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **14**(2), 292-316. <https://doi.org/10.1002/ggge.20060>
- Grazhdankin D.V., Maslov A.V., Krupenin M.T., Ronkin Yu.L. (2010) Sedimentary systems of the Sylvisa series (Upper Vendian of the Middle Urals). Ekaterinburg, UrO RAN, 280 p. (In Russ.)
- Interpretation of geochemical data. (2001) (Ed. by E.V. Sklyarov). Moscow, Internet Engineering, 288 p. (In Russ.)
- Lagutenkova N.S., Chepikova I.K. (1982) Upper Precambrian deposits of the Volga-Ural region and prospects for their oil and gas potential. Moscow, Nauka Publ., 110 p. (In Russ.)
- Maslov A.V. (2005) Sedimentary rocks: methods of studying and interpreting the obtained data. Ekaterinburg, UGGU, 289 p. (In Russ.)
- Maslov A.V. (2012) Litho-geochemistry of terrigenous rocks of the Upper Precambrian of the Volga-Ural region. Ekaterinburg, RIO UrO RAN, 248 p. (In Russ.)
- Maslov A.V. (2025)  $\alpha^{Al}E$ -indices of Riphean clay rocks of the Southern Urals and weathering features (first attempt at analysis). *Lithosphere (Russia)*, **25**(1), 96-113. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-1-96-113>
- Maslov A.V., Podkovyrov V.N. (2023) Intensity of chemical weathering in the Late Precambrian: new data on the Riphean stratotype (Southern Urals). *Stratigr. Geol. Korrel.*, **31**(2), 109-124. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869592X23020060>
- Maslov A.V., Gareev E.Z., Krupenin M.T., Demchuk I.G. (1999) Fine-grained aluminosilicoclastics in the Upper Precambrian section of the Bashkir meganticlinorium (towards the reconstruction of formation conditions). Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 324 p. (In Russ.)
- Maslov A.V., Melnichuk O.Yu., Mizens G.A., Titov Yu.V., Chervyakovskaya M.V. (2020) Reconstruction of the composition of rocks of source provinces. Article 2. Litho- and isotope-geochemical approaches and methods. *Lithosphere (Russia)*, **20**(1), 40-62. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-1-40-62>
- Maslov A.V., Nozhkin A.D., Podkovyrov V.N., Letnikova E.F., Turkina O.M., Grazhdankin D.V., Dmitrieva N.V., Isherskaya M.V., Krupenin M.T., Ronkin Yu.L., Gareev E.Z., Veshcheva S.V., Lepikhina O.P. (2008) Geochemistry of fine-grained terrigenous rocks of the Upper Precambrian of Northern Eurasia. Ekaterinburg, UrO RAN, 274 p. (In Russ.)
- McLennan S.M., Fryer B.J., Young G.M. (1979) The geochemistry of the carbonate-rich Espanola Formation (Huronian) with emphasis on the rare earth elements. *Can. J. Earth Sci.*, **16**, 230-239. <https://doi.org/10.1139/e79-022>
- McLennan S.M., Hemming S.R., McDaniel D.K., Hanson G.N. (1993) Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. *Processes controlling the composition of clastic sediments* (Ed. by M.J. Johnsson, A. Basu). *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **284**, 21-40. <https://doi.org/10.1130/SPE284-p21>
- Oil and gas bearing and prospective complexes of the central and eastern regions of the Russian platform. (1969) V. I. Pre-Ordovician deposits of the central and eastern regions of the Russian platform. Leningrad, Nedra Publ., 168 p. (In Russ.)
- Postnikova I.E. (1977) Upper Precambrian of the Russian Plate and its oil potential. Moscow, Nedra Publ., 222 p. (In Russ.)
- Riphean stratotype. Stratigraphy. Geochronology. (1983) (Ed. by B.M. Keller, N.M. Chumakov). Moscow, Nauka Publ., 184 p. (In Russ.)
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry* (Ed. by H.D. Holland, K.K. Turekian). Oxford, Elsevier, 1-51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Solovov A.P., Matveev A.A. (1985) Geochemical methods for searching for ore deposits. Moscow, MGU, 232 p. (In Russ.)
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution: an Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. Oxford, Blackwell, 312 p.
- Wronkiewicz D.J., Condie K.C. (1990) Geochemistry and mineralogy of sediments from the Ventersdorp and Transvaal Supergroups, South Africa: cratonic evolution during the early Proterozoic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(2), 343-354. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90323-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90323-D)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2000) Fundamentals of lithochemistry. St.Petersburg, Nauka Publ., 479 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2015) Geochemical and mineralogical indicators of volcanic products in sedimentary strata. Moscow; Berlin, Direct-Media Publ., 724 p. (In Russ.)

УДК 552.3; 552.32

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-5-1041-1052

## Урукульско-покровский риолит-трахириолитовый комплекс (Средний Урал): новые геохимические данные

Е. Н. Волчек, С. В. Прибавкин, В. С. Червяковский

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,  
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: volchek@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 16.05.2025 г., принята к печати 29.05.2025 г.

**Объект исследования.** Породы урукульско-покровского риолит-трахириолитового комплекса в составе Алапаевско-Адамовской структурно-формационной зоны Восточно-Уральской мегазоны слагают некоксообразные и дайкообразные тела среди ранне-среднедевонских вулканогенных и вулканогенно-осадочных отложений. **Цель.** Определение геодинамической обстановки формирования пород комплекса на основе изучения их изотопно-геохимических характеристик. **Методы.** Содержания петрогенных оксидов определялись рентгено-спектральным флуоресцентным методом на приборах CPM-18 и EDX-900HS (Na<sub>2</sub>O), содержания редких элементов – методом ICP-MS на анализаторе ELAN 9000. Измерение изотопных отношений Rb и Sr проведено на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptun Plus и термоионизационном масс-спектрометре Triton. **Результаты.** В составе комплекса выявлены редкопорфировые трахириодациты, трахириолиты и риолиты. Они являются высококалиевыми с калиево-натриевым типом щелочности, принадлежат железистой щелочно-известковой серии. Для них характерны высокие значения индекса насыщенности глиноземом (A/CNK). Породы обогащены Rb, U, Th, Pb, Zr, Y, имеют низкие концентрации Sr и лантаноидов. Обнаружено отличие химического состава пород комплекса (более высокая щелочность, повышенные концентрации Al и K, увеличенные содержания Cs, Rb, Ba, Hf, Ta, Zr) от состава ассоциирующих с ними обильнопорфировых риолитов рудянской толщи. На геодинамических диаграммах точки составов пород комплекса располагаются в поле постколлизийных образований, а значение Y/Nb может указывать на их плюмзависимую природу. Таким образом, предполагается формирование урукульско-покровского комплекса в условиях локального растяжения на этапе жесткой коллизии в ранней перми.

**Ключевые слова:** риолит, трахириолит, урукульско-покровский комплекс, Урал, геохимия, изотопы стронция, геодинамическая обстановка

### Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, № госрегистрации 124020400013-1 и № 123011800009-9

## Urukul-Pokrovsky rhyolite-trachyrhyolite complex (Middle Urals): New geochemical data

Elena N. Volchek, Sergey V. Pribavkin, Vasily S. Chervyakovsky

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia,  
e-mail: volchek@igg.uran.ru

Received 16.05.2025, accepted 29.05.2025

**Research subject.** Rocks of the Urukul-Pokrovsky rhyolite-trachyrhyolite complex in the Alapaevsk-Adamovsky structural-formational zone of the East Ural megazone form necco- and dike-like bodies among early-middle Devonian volcanic and volcanic-sedimentary deposits. **Aim.** To determine the geodynamic regime of formation of these deposits based on their isotope-geochemical characteristics. **Methods.** The contents of petrogenic oxides were determined by X-ray fluorescence analysis using SRM-18 and EDX-900HS (Na<sub>2</sub>O) devices; the contents of rare elements were determined by the ICP-MS method using an ELAN 9000 analyzer. The isotope ratios of Rb and Sr were measured by a Neptun Plus multi-

**Для цитирования:** Волчек Е.Н., Прибавкин С.В., Червяковский В.С. (2025) Урукульско-покровский риолит-трахириолитовый комплекс (Средний Урал): новые геохимические данные. *Литосфера*, **25**(5), 1041-1052. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1041-1052>. EDN: GBAMGK

**For citation:** Volchek E.N., Pribavkin S.V., Chervyakovsky V.S. (2025) Urukul-Pokrovsky rhyolite-trachyrhyolite complex (Middle Urals): New geochemical data. *Lithosphere (Russia)*, **25**(5), 1041-1052. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1041-1052>. EDN: GBAMGK

collector inductively coupled plasma mass spectrometer and a Triton thermal ionization mass spectrometer. *Results.* The rock complex was found to comprise rare-porphyry trachyrhyodacites and rhyolites. These are high-potassium deposits with a potassium-sodium type of alkalinity, belonging to the ferruginous alkali-calcic series. They are characterized by high values of the alumina saturation index (A/CNK). The rocks are enriched in Rb, U, Th, Pb, Zr, and Y, exhibiting low concentrations of Sr and lanthanides. In terms of chemical composition (higher alkalinity, increased concentrations of Al and K, increased contents of Cs, Rb, Ba, Hf, Ta, Zr), the rocks differ from the associated abundant porphyry rhyolites of the Rudyanka Formation. In geodynamic diagrams, the points of rock compositions are located in the field of post-collisional formations, and the Y/Nb value may indicate their plume-dependent nature. *Conclusions.* The Urukul-Pokrovsky complex might have formed under the conditions of local extension at the stage of rigid collision in the Early Permian.

**Keywords:** rhyolite, trachyrhyolite, Urukul-Pokrovsky complex, Urals, geochemistry, strontium isotopes, geodynamic setting

#### Funding information

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Geology and Geophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, state registration number 124020400013-1 and 123011800009-9

#### Acknowledgements

The authors express their gratitude to V.V. Kholodnov, Doctor of Geological and Mineral Sciences, for his interest in the materials and their discussion.

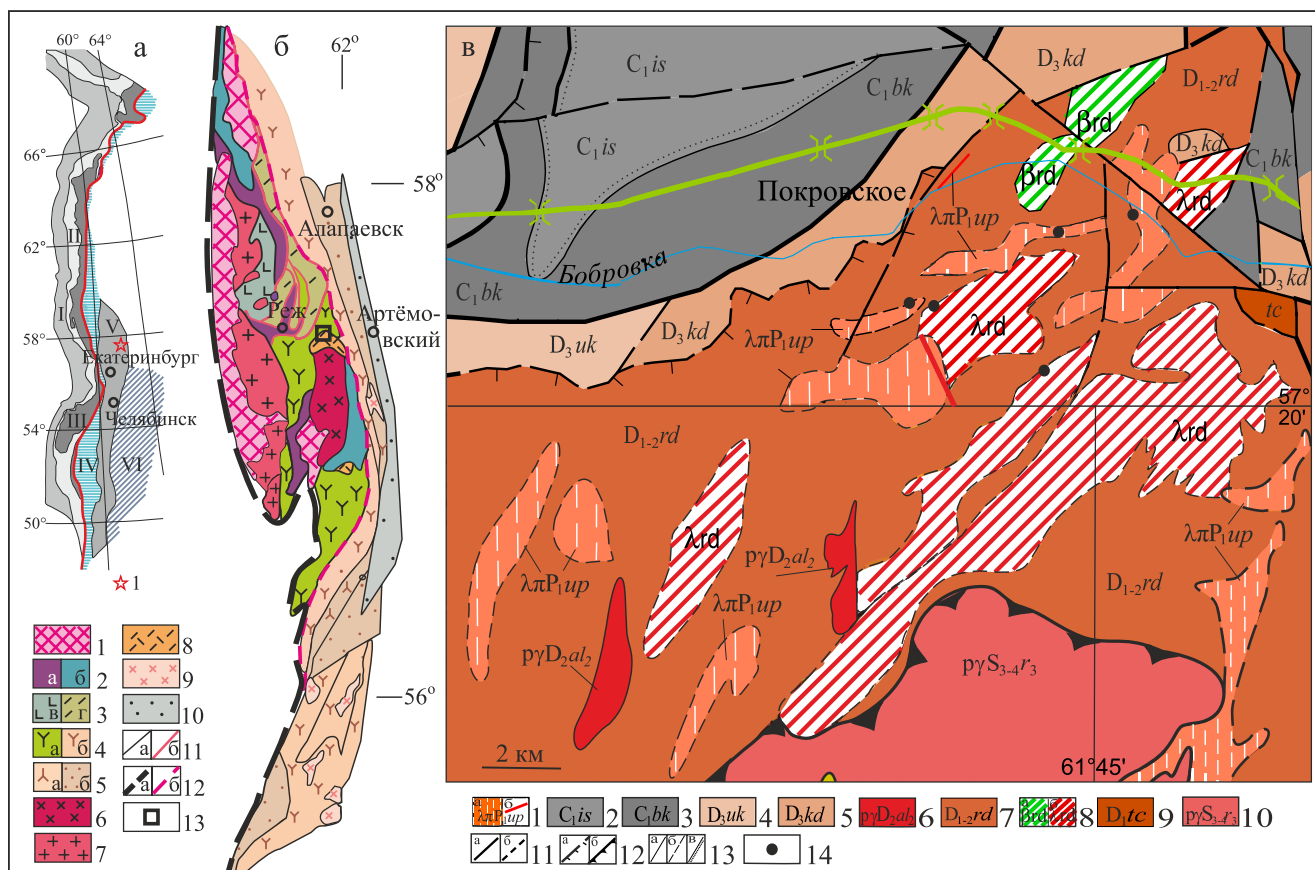
## ВВЕДЕНИЕ

Сложная в геологическом отношении Восточно-Уральская мегазона имеет аккреционно-коллизийную природу. Она сформирована в результате скучивания океанических, островодужных и континентальных блоков различного происхождения, характеризуется широким развитием среднего и кислого магматизма (рис. 1а, б). При проведении геолого-съёмочных работ в составе Алапаевско-Адамовской структурно-формационной зоны (СФЗ) Восточно-Уральской мегазоны выделен урукульско-покровский (УП) риолит-трахириолитовый комплекс (Шалагинов и др., 2001). Его формирование относят к заключительному этапу магматической активности в Алапаевско-Адамовской СФЗ. Породы комплекса слагают секущие и согласные тела среди ранне-среднедевонских и раннекаменноугольных отложений в окрестностях с. Покровское (Средний Урал) и в районе оз. Урукуль (Южный Урал). Их геодинамическая позиция до конца не ясна. Это обусловлено практически полным отсутствием геохимических характеристик для пород комплекса, полученных современными методами, и разняющимися результатами их датирования.

По геологическим данным возраст образований комплекса считался турнейско-визейским (Коротеев и др., 1979; Бочкарев, Сурин, 1993), послевизейским (Смирнов, Червяковский, 1987), позднее-

каменноугольно-раннепермским (Иванов, 1979; Иванов и др., 1980), раннепермским (Шалагинов и др., 2001). Геохронологическое датирование пород в разное время выполнялось К-Аг методом по риолитам и U-Pb методом по цирконам. Полученные К-Аг возрасты риолитов окрестностей с. Покровское составили 250–335 и 315–326 млн лет (Иванов и др., 1980), 277–284 млн лет (Коровко и др., 1986), для риолитов урукульского участка – 277–284 и 283–338 млн лет (Кальсин и др., 2010 и ссылки в этой работе). По результатам U-Pb датирования циркона риолитов окрестностей с. Покровское при широком диапазоне полученных значений (301–453 млн лет) обоснован их позднекаменноугольный возраст (Чувашов, Краснобаев, 2010). В серийных легендах государственных геологических карт возраст комплекса принят среднекаменноугольным ( $\lambda\text{C}_2\text{ur}$ ) (Казаков и др., 2016) и раннепермским ( $\lambda\text{P}_1\text{ur}$ ) (Петров и др., 2011; Казаков и др., 2017).

Предполагается, что образования комплекса фиксируют синколлизийный шов, обеспечивший поступление глубинных мантийных флюидов и расплавов, обогащенных щелочными и щелочноземельными элементами (Петров и др., 2011; Волчек, Нечеухин, 2014). Рядом исследователей признается рифтовая природа трахириолитов комплекса (Иванов, 1979; Коротеев и др., 1979; Пучков, 2000), другими их формирование связывается с завершающей стадией развития девонской па-



**Рис. 1.** Позиция объекта исследования в структуре Уральского складчатого пояса (а) и в структуре части Восточной зоны Среднего Урала (б), схема геологического строения участка работ в окрестностях с. Покровское (в).

Обозначения к рис. 1а: звездочкой показана позиция исследуемых пород. Римскими цифрами обозначены структурные мегазоны (Пучков, 2000): I – Предуральский передовой прогиб; II – Западно-Уральская мегазона; III – Центрально-Уральская мегазона; IV – Тагило-Магнитогорская мегазона; V – Восточно-Уральская мегазона; VI – Зауральская мегазона.

Обозначения к рис. 1б (Геодинамическая..., 2009): 1 – допалеозойские породы Мурзинско-Адуйского метаморфического блока; 2 – ультрабазиты (а) и габбро (б) офиолитовых ассоциаций венда, раннего силура; 3 – океанические базальты (а) и кремнистые сланцы (б) позднего ордовика – раннего силура; 4 – островодужные вулканогенные и осадочные комплексы раннего-среднего девона (а) и среднего девона (б); 5 – окраинно-континентальные раннекаменноугольные вулканогенные (а) и осадочные отложения (б); 6 – диориты, плагиограниты; 7 – гранитоиды; 8 – риолиты, трахириолиты; 9 – интрузии диоритов и гранодиоритов; 10 – каменноугольные осадочные отложения, в том числе угленосные; 11 – границы комплексов (а), покровов (б); 12 – коллизийные швы: фронтальный (а), межзональный (б); 13 – район исследования.

Обозначения к рис. 1в (Казаков и др., 2016, 2017, с упрощениями): 1 – урукульско-покровский комплекс: а – риолиты, трахириолиты, трахириодациты; б – дайки риолитов; 2, 3 – раннекаменноугольные терригенно-карбонатные отложения исетской и бекленищевской свит; 4, 5 – позднедевонские карбонатно-кремнисто-терригенные отложения устькодинской и кодинской свит; 6 – среднедевонские граниты алтынайского комплекса; 7 – ранне-среднедевонские вулканогенно-осадочные образования рудянской толщ; 8 – субвулканические образования основного (а) и кислого (б) состава рудянской толщ; 9 – раннедевонская терригенно-карбонатная толща; 10 – позднесилурийские плагиограниты рефтинского габбро-диорит-плагиогранитового комплекса; 11 – разрывные нарушения – достоверные (а) и предполагаемые (б); 12 – надвиги (а) и шарьяжи (б); 13 – геологические границы – достоверные (а), предполагаемые (б), стратиграфические несогласные (в); 14 – место отбора проб.

**Fig. 1.** The position of the research object in the structure of the Ural folded belt (a) and in the structure of the part of the Eastern zone of the Middle Urals (b), a scheme of the geological structure of the work site in the vicinity of the village of Pokrovskoye (v).

Designations for Fig. 1a: the position of the studied rocks is shown by an asterisk. Structural megazones are designated by Roman numerals (Puchkov, 2000): I – Cis-Ural foredeep; II – West Ural megazone; III – Central Ural megazone; IV – Tagil-Magnitogorsk megazone; V – East Ural megazone; VI – Trans-Ural megazone.

Designations for Fig. 1b (Geodinamicheskaya..., 2009): 1 – metamorphites of the Murzinsko-Aduysky block; 2 – ultrabasites (a)

and gabbros (б) of ophiolite associations; 3 – oceanic basalts (а) and chert shales (б); 4 – island-arc volcanogenic and sedimentary complexes of the Early-Middle Devonian (а) and Middle Devonian (б); 5 – continental margin Early Carboniferous volcanogenic (а) and sedimentary deposits (б); 6 – diorites, plagiogranites; 7 – granitoids; 8 – rhyolites, trachyrhyolites; 9 – diorite and granodiorite intrusions; 10 – Carboniferous sedimentary deposits, including coal-bearing; 11 – boundaries of complexes (а), covers (б); 12 – collisional sutures: frontal (а), interzonal (б); 13 – study area.

Designations for Fig. 1b (Kazakov et al., 2016, 2017, with simplificationss): 1 – Urukul-Pokrov complex: а – rhyolites, trachyrhyolites, trachyrhyodacites; б – rhyolite dikes; 2, 3 – Early Carboniferous terrigenous-carbonate deposits of the Isetskaya and Beklenishchevskaya formations; 4, 5 – Late Devonian carbonate-siliceous-terrigenous deposits of the Ust-Koda and Kodinskaya formations; 6 – Middle Devonian granites of the Altynai complex; 7 – Early-Middle Devonian volcanogenic-sedimentary formations of the Rudyanskaya formation; 8 – subvolcanic formations of basic (а) and acidic compositions (б) of the Rudyanskaya formation; 9 – Early Devonian terrigenous-carbonate sequence; 10 – Late Silurian plagiogranites of the Reftinsky gabbro-diorite-plagiogranite complex; 11 – faults, reliable (а) and inferred (б); 12 – thrusts (а) and nappes (б); 13 – geological boundaries, reliable (а), inferred (б), stratigraphic unconformities (в); 14 – sampling location.

леоостроводужной структуры (Смирнов, Коровко, 2007), а также с режимом активной континентальной окраины (Кзаков и др., 2016).

В данной статье представлены новые изотопно-геохимические данные пород комплекса из окрестностей с. Покровское, позволившие уточнить геодинамическую обстановку их формирования.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы пород УП комплекса были отобраны из даек мощностью 1.5–2.0 м вблизи моста через р. Бобровка к востоку от первых домов с. Покровское (Покр-1/07), в 3.5 км к юго-востоку от села (Покр/кар), из стенки карьера у юго-восточной окраины с. Покровское (Покр/М-23). Кислые вулканиды вмещающей рудянской толщи, возраст которых определен как средний девон (Коротеев и др., 2019), взяты в разрезе по р. Пышма, где они представлены фрагментом лавы риолитов (РУД-1КАР/16), дайками в Рудянском (РУД-1/16) и Северном карьерах (РУД-8(2)/16), субвулканическим телом дацитов (РУД-6(2)/16), а также на юго-восточном склоне пологой возвышенности в 3.5 и 6.0 км к юго-востоку от центра с. Покровское (П-99а/23, П-99б/23).

Петрографическое описание пород выполнено с использованием оптического поляризационного микроскопа. Концентрации петрогенных оксидов определялись рентгеноспектральным флуоресцентным методом на CPM-18 и на EDX-900HS (Na<sub>2</sub>O), содержания редких и редкоземельных элементов – методом ICP-MS на анализаторе ELAN 9000. Изотопные исследования выполнены на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Neptun Plus и термоионизационном масс-спектрометре Triton в центре коллективного пользования “Геоаналитик” Института геологии и геохимии УрО РАН (Екатеринбург).

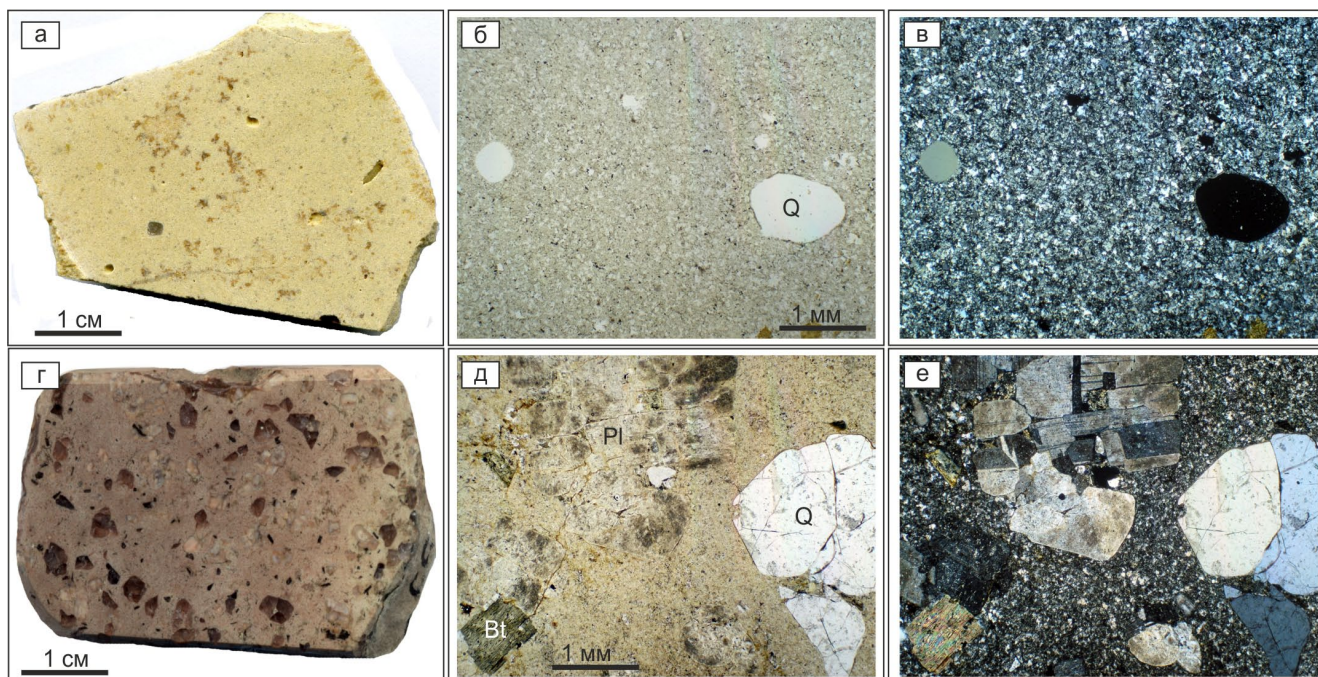
## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Алапаевско-Адамовская СФЗ имеет сложное аллохтонно-блоковое строение (Коровко и др., 1986; Пучков, 2000; Петров и др., 2011; Казаков и

др., 2017; и др.). В западной части зоны выделяют крупные покровы, пластины и другие аллохтонные структуры, сложенные ультрабазитами и габбро офиолитовых ассоциаций, а также кремнисто-базальтовыми комплексами. Для офиолитовых ассоциаций приводятся изотопные возрасты венда и силура (Петров и др., 2010), а базальты и кремнистые сланцы по находкам конодонтов и остатков фауны имеют ордовикский возраст. Участвуют в строении пластин вулканогенные и осадочные серии островодужных обстановок, которые имеют возраст раннего-среднего девона. Позднепалеозойские гранитные интрузии “сшивают” пластины разного возраста и состава. Восточнее развиты крупные блоки среднедевонско-раннекаменноугольных вулканогенных и осадочных островодужных и окраинно-континентальных образований, которые по периферии сменяются каменноугольными терригенно-карбонатными и терригенно-угленосными отложениями. Считается, что ассоциации разных геодинамических обстановок сочленены в единую структуру при аккреционно-коллизийных процессах по системе тектонических швов в ранне-среднекаменноугольное время (Пучков, 2000).

Породы УП комплекса располагаются в восточной части Алапаевско-Адамовской СФЗ в Покровском тектоническом блоке, близ села Покровское (см. рис. 1б, в). Они образуют силлоподобные, неко- и дайкообразные тела северо-восточного простирания, сложенные редкопорфировыми риолитами, риодацитами, трахириолитами, трахириодацитами (см. рис. 1в). Мощность тел составляет от 20 до 120 м, протяженность – первые километры, до 7 км (Иванов и др., 1980). Здесь и севернее они локализованы исключительно среди вулканогенных и вулканогенно-осадочных образований рудянской толщи раннего-среднего девона (D<sub>1-2</sub>), представленных лавами и лавобрекчиями базальтов, дацитов, риодацитов, риолитов и их туфов. В ее составе также широко развиты обильнопорфировые риолиты, образующие некоподобные тела северо-восточного простирания протяженностью до 10 км при ширине до 2 км. Пространственная ассоциация и схожий петрохимический состав редко- и обильнопорфи-





**Рис. 2.** Редко- (а–в) и обильнопорфировые (г–д) разновидности кислых пород.

Индексы минералов: *Q* – кварц, *Pl* – плагиоклаз, *Bt* – биотит.

**Fig. 2.** Rarely porphyritic (a–v) and abundantly porphyritic (г–д) varieties of acidic rocks.

Mineral indices: *Q* – quartz, *Pl* – plagioclase, *Bt* – biotite.

ровых разновидностей пород позволили объединить их в покровский липаритовый комплекс (Иванов и др., 1980). Позднее, по геологическим данным, обильнопорфировые разновидности были отнесены к субвулканическим образованиям кислого состава рудянской толщи (Казаков и др., 2016).

## ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Породы УП комплекса обладают желтоватой, желто-серой и буровато-желтой окраской, характеризуются редкопорфировой (вкрапленников до 2%) структурой. Вкрапленники представлены идиоморфными зернами кварца, широкими таблицами калиевого полевого шпата, реже плагиоклаза (рис. 2а–в). Структура основной массы реликтовая апосферолитовая, фельзитовая или микрогранитовая, состав слюдисто-кварц-полевошпатовый. Текстура пород массивная. Вторичные изменения различной интенсивности: окварцевание, серицитизация, аргиллизация.

Породы рудянской толщи имеют розовую, красновато-коричневую окраску. Структура обильнопорфировая, вкрапленники составляют 20–30% объема, а их размер – 1–4 мм. Они представлены кварцем (преобладает), плагиоклазом, реже калиевым полевым шпатом, еще реже биотитом

(см. рис. 2г–е). Основная масса слюдисто-кварц-полевошпатовая фельзитовой структуры. Текстура пород массивная. Вторичные изменения пород можно охарактеризовать как аргиллизацию и гематитизацию.

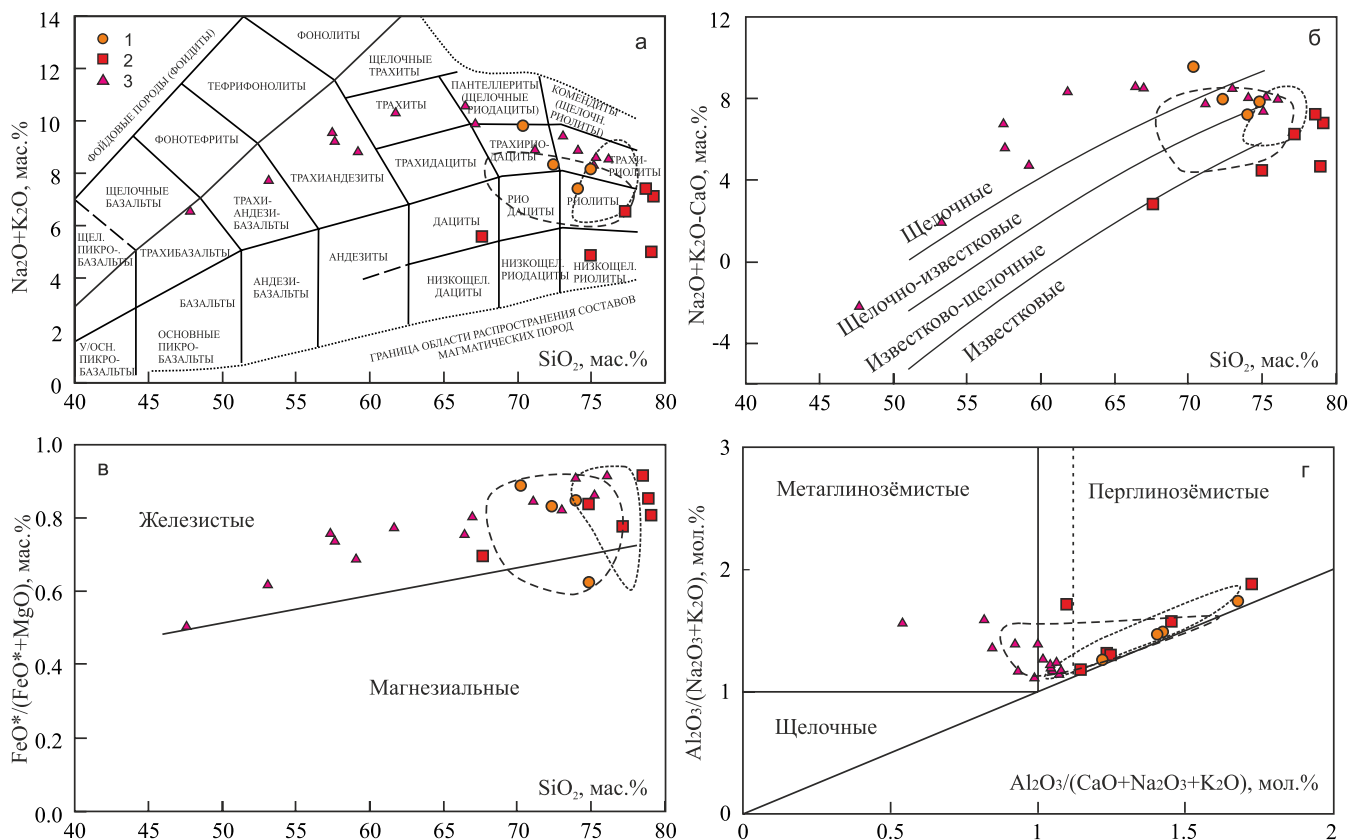
## ПЕТРОГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Составы пород приведены в табл. 1. На диаграмме  $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  породы УП комплекса отвечают трахириодацитам, трахириолитам, риолитам (см. рис. 3а). Они являются высококалиевыми с калиево-натриевым типом щелочности ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0.6\text{--}1.1$ ), принадлежат железистой щелочно-известковой серии (см. рис. 3б, в). Для них характерны высокие значения индекса насыщенности глиноземом ( $\text{A}/\text{CNK} = 1.14\text{--}1.67$ ,  $\text{A}/\text{NK} = 1.26\text{--}1.75$ , см. рис. 3г). Содержание нормативного корунда 2–7 мас. %.

Породы вмещающей рудянской толщи соответствуют дацитам и риолитам; являются умеренно- и низкокалиевыми с натровым и калиево-натриевым типом щелочности ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0.4\text{--}7.2$ ), принадлежат железистой известковой серии. Значение индекса насыщенности глиноземом высокое ( $\text{A}/\text{CNK} = 1.10\text{--}1.72$ ,  $\text{A}/\text{NK} = 1.18\text{--}1.90$ ).

**Таблица 1.** Содержание петрогенных оксидов (мас. %) и редких элементов (г/т) в породах УП комплекса (1–3) в сопоставлении с кислыми магматитами рудянской толщи (4–9)**Table 1.** Content of petrogenic oxides (wt %) and rare elements (g/t) in rocks of the UP complex (1–3) in comparison with acidic magmatites of the Rudyanka Formation (4–9)

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Обр.	Покр/кар	Покр-1/07	Покр/М-23	П-99а/23	П-99в/23	РУД-6(2)/16	РУД-1/16	РУД-8(2)/16	РУД-1КАР/16
SiO <sub>2</sub>	69.97	71.33	73.00	78.01	78.65	65.18	72.74	76.26	77.45
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.06	0.08	0.13	0.16	0.40	0.44	0.17	0.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.94	16.41	16.44	12.30	11.35	14.63	13.45	13.07	12.16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	2.20	1.95	1.38	1.12	1.48	5.78	4.50	1.94	2.39
MnO	0.11	0.03	0.01	0.03	0.02	0.08	0.03	0.05	0.03
MgO	0.26	0.36	0.23	0.10	0.32	2.30	0.80	0.51	0.38
CaO	0.25	0.29	0.23	0.20	0.31	2.69	0.40	0.29	0.38
Na <sub>2</sub> O	5.20	3.90	2.74	4.39	1.92	4.71	3.59	5.44	4.23
K <sub>2</sub> O	4.56	4.27	4.53	2.94	5.12	0.65	1.10	0.98	0.69
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.04	0.05	0.06	0.07	0.07	0.05	0.05
П. п. п.	0.70	1.40	1.45	0.99	0.85	3.40	2.80	1.20	1.80
Сумма	100.26	100.00	100.14	100.26	100.23	99.89	99.92	99.96	99.95
Li	7.15	8.73	11.00	6.00	4.00	8.84	5.45	4.49	5.93
Be	3.00	3.87	3.20	1.10	0.60	0.64	0.61	0.85	0.56
Sc	0.63	0.64	0.50	4.10	1.80	20.27	7.11	4.73	6.34
V	8.70	7.19	<0.04	8.00	<0.04	99.09	22.97	7.08	10.36
Co	0.97	0.66	2.40	1.60	2.60	51.94	30.56	75.27	44.48
Ni	4.88	1.83	9.00	9.00	19.00	4.72	2.91	3.90	3.59
Cu	6.28	4.95	7.00	5.00	10.20	20.96	12.50	4.42	33.75
Zn	27.87	30.47	40.00	12.00	40.00	72.90	27.52	39.51	16.66
Ga	18.48	17.06	24.00	9.00	11.00	14.41	10.47	13.41	6.87
Rb	133.97	120.77	100.00	12.00	32.00	5.79	6.97	12.19	3.96
Sr	80.38	94.96	60.00	16.00	2.80	169.39	42.35	47.73	46.79
Y	3.73	6.58	3.00	3.00	10.00	15.26	6.15	16.49	5.37
Zr	99.79	76.32	110.00	54.00	140.00	80.28	108.36	75.76	92.23
Nb	12.15	10.55	12.00	3.60	2.40	1.25	2.25	1.83	1.97
Cs	1.55	1.74	2.40	0.08	0.14	0.30	0.80	0.26	0.47
Ba	237.47	150.48	50.00	180.00	80.00	99.93	133.16	102.79	90.37
La	6.18	8.07	2.70	3.00	4.00	5.31	4.78	7.86	2.73
Ce	10.28	18.24	6.00	6.00	10.00	12.95	9.16	18.42	6.15
Pr	1.31	2.03	0.70	0.70	1.40	1.67	1.52	2.41	0.89
Nd	4.85	7.33	2.60	2.50	6.00	7.03	6.42	9.87	3.83
Sm	0.76	1.40	0.48	0.45	1.40	1.73	1.52	2.09	0.94
Eu	0.20	0.34	0.14	0.12	0.30	0.47	0.36	0.46	0.21
Gd	0.53	0.93	0.50	0.48	1.70	1.87	1.51	2.14	1.01
Tb	0.08	0.14	0.06	0.06	0.24	0.32	0.20	0.35	0.16
Dy	0.51	0.97	0.38	0.35	1.60	2.15	1.30	2.40	1.17
Ho	0.11	0.19	0.08	0.07	0.33	0.51	0.28	0.53	0.27
Er	0.35	0.61	0.26	0.21	1.00	1.70	0.86	1.77	0.89
Tm	0.06	0.11	0.04	0.03	0.14	0.27	0.13	0.28	0.14
Yb	0.53	0.74	0.30	0.19	0.90	1.88	0.96	2.05	1.08
Lu	0.08	0.12	0.04	0.03	0.14	0.31	0.15	0.33	0.17
Hf	4.19	3.52	4.00	2.00	3.00	2.12	3.14	2.05	2.64
Ta	0.67	0.60	0.60	0.23	0.17	0.18	0.13	0.09	0.12
Pb	134.69	80.81	60.00	8.00	4.00	2.15	4.27	0.71	4.98
Th	10.93	14.94	7.00	0.65	1.90	2.44	0.77	2.64	1.09
U	2.09	1.38	1.80	1.10	2.50	0.94	1.51	1.00	1.10



**Рис. 3.** Классификационные  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  (а),  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$  (б),  $\text{SiO}_2\text{--FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO})$  (в),  $\text{A/CNK--A/NK}$  (г).

Здесь и на рис. 5 породы: 1 – урукульско-покровского комплекса; 2 – рудянской толщи, на листе О-41-XX (Алапаевск); 3 – петуховского монцодиорит-граносиенит-лейкогранитового комплекса. Пунктирными линиями показаны составы покровского липаритового комплекса (Иванов, 1978), штриховыми – урукульско-покровского комплекса на листе О-41-XXVI (Асбест).

**Fig. 3.** Classification  $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  (a),  $\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$  (b),  $\text{SiO}_2\text{--FeO}^*/(\text{FeO}^* + \text{MgO})$  (v),  $\text{A/CNK--A/NK}$  (g).

Here and in Fig. 5 rocks: 1 – Urukul-Pokrovsky complex; 2 – Rudyanskaya sequence, on sheet O-41-XX (Alapaevsk); 3 – Petuchovsky monzodiorite-granosyenite-leucogranite complex. Fields with short dotted lines show the compositions of the Pokrovsky liparite complex (Ivanov, 1978), long dotted lines – Urukul-Pokrovsky complex on sheet O-41-XXVI (Asbestos).

Содержание редких земель в породах УП комплекса невысокое (сумма РЗЭ = 14–41 г/т), имеется преобладание легких лантаноидов над тяжелыми (рис. 4а). Отношение  $\text{La}_n/\text{Yb}_n$  составляет 6.1–7.8, аномалия европия слабая ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.86\text{--}0.96$ ). Схожими спектрами распределения РЗЭ и концентрациями обладают породы вмещающей рудянской толщи. Отличие выражено лишь в несколько менее фракционированном характере спектров ( $\text{La}_n/\text{Yb}_n = 1.7\text{--}10.7$ ) и более значимой аномалии европия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.59\text{--}0.80$ ).

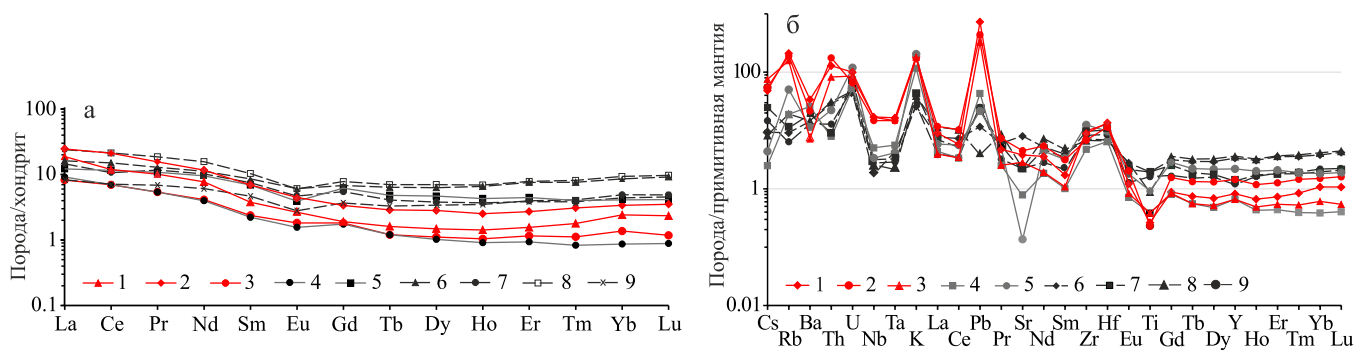
Распределение нормированных содержаний литофильных элементов в породах УП комплекса подчеркнуто отрицательной аномалией Nb-Ta, выраженным минимумом Ti, а также аномалиями Rb, U, K, Zr-Hf, Th, Yb. Породы рудянской толщи содержат в 2–3 раза меньше Be, Ga, Rb, Cs, Sr, Nb,

Ta, Pb, Th, а по некоторым элементам – на порядок меньше (рис. 4б).

Измеренные значения изотопных отношений  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в породах комплекса приведены в табл. 2. Значения первичного отношения стронция рассчитаны на возраст 280 млн лет в соответствии с легендой Государственной геологической карты (Петров и др., 2011) и составляют 0.705–0.706.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кислые магматиты в районе с. Покровское формируют пологие силлоподобные экструзии мощностью 20–50 м и протяженностью до нескольких километров. Их петрографической чертой является наличие редких (<2%) и обильных (>20%) вкра-



**Рис. 4.** Диаграммы относительных концентраций РЗЭ (а) и РЭ–РЗЭ (б) в породах, нормированных по отношению к хондриту и примитивной мантии (Sun, McDonough, 1989).

Породы: 1–3 – редкопорфировые; 4, 5 – обильнопорфировые разновидности; 6–9 – кислые магматиты рудянской толщи.

**Fig. 4.** Diagrams of relative REE (a) and RE–REE (b) concentrations in rocks, normalized with respect to chondrite and primitive mantle (Sun, McDonough, 1989).

Rocks: 1–3 – sparsely porphyritic; 4, 5 – abundantly porphyritic varieties; 6–9 – acid magmatites of the Rudyanskaya sequence.

пленников, представленных кварцем, пелитизированными полевыми шпатами, биотитом. Несмотря на широкие вариации химических составов, по сумме щелочей и калинатовому отношению они были объединены в покровский липаритовый комплекс (Иванов, 1979; Иванов и др., 1980). В дальнейшем при геолого-съемочных работах (Шалагинов и др., 2001) был выделен УП комплекс, в который вошли высококалиевые редкопорфировые разновидности. Обильнопорфировые умеренно- и низкокалиевые породы отнесены ко вмещающей рудянской толще ( $D_{1-2}$ ).

Анализ редкопорфировых разновидностей пород, отобранных нами у с. Покровское, показывает их умеренную щелочность ( $Na_2O + K_2O = 7.0–9.8\%$ ,  $Na_2O/K_2O = 0.4–1.5$ ), что согласуется с данными В.Н. Смирнова (2012), отмечающего в качестве характерных петрохимических особенностей УП комплекса содержание щелочей более 8% при величине  $K_2O/Na_2O$ , близкой к единице. В то же время указанные в работах предшественников (Иванов, 1978, 1979; Иванов и др., 1980; Смирнов, 2012) разновидности с содержанием  $K_2O$  до 8.4% при содержании  $Na_2O < 1\%$  ( $Na_2O/K_2O = 0.1$ ) в нашей выборке отсутствуют. Отобранные там же у с. Покровское обильнопорфировые разновидности обладают нор-

мальной щелочностью ( $Na_2O + K_2O = 4.7–7.3\%$ ,  $Na_2O/K_2O = 3.3–7.2$ ), соответствуют дацитам и риолитам рудянской толщи. Отметим широкие вариации содержания  $K_2O$  в породах этой толщи от 0.6 до 5.0%, что может быть связано как с накоплением калишпата в процессе фракционной кристаллизации, так и с метасоматической калишпатизацией, чему не противоречит возрастание содержаний Rb, Pb и снижение Na, Sr в богатых калием разновидностях. В связи с этим высокие концентрации калия в породах, приписываемые УП комплексу (Шалагинов и др., 2001), не вполне отражают их специфику. Для решения этого вопроса необходима статистически значимая выборка составов пород.

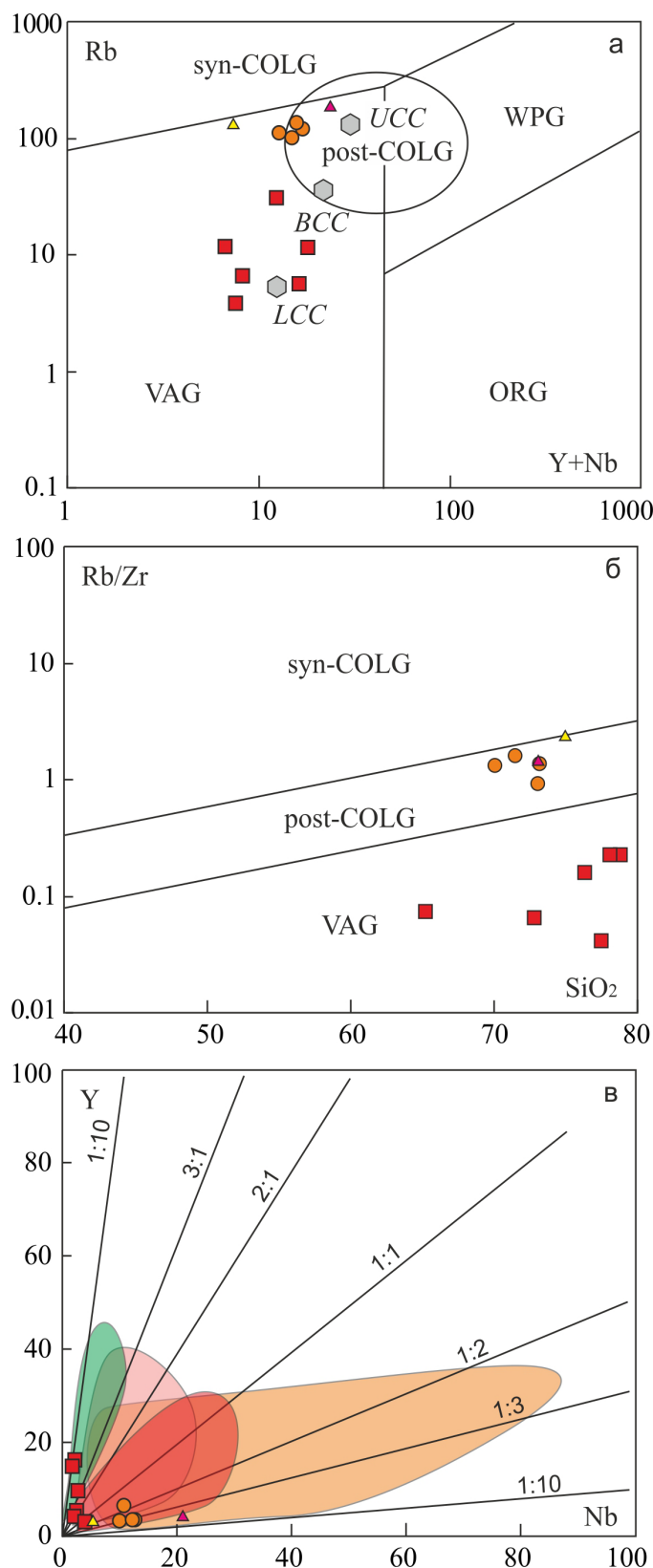
Отметим высокие значения индекса глиноземистости ( $A/CNK$ ), равного 1.2–1.7 (см. рис. 3г). Этот параметр, с одной стороны, может отражать образование кислых магматитов плавлением высокоглиноземистых осадков, например пелитов, с другой – может быть связан с метасоматической аргиллизацией и выветриванием, приводящим к удалению части кальция и щелочей. Поскольку во вкрапленниках не наблюдается присутствие высокоглиноземистых фаз (мусковита, граната, кордиерита, андалузита), следовательно, высокая глиноземистость пород скорее обусловлена постмагма-

**Таблица 2.** Изотопный состав Rb и Sr в породах УП комплекса

**Table 2.** Isotopic composition of Rb and Sr in rocks of the UP complex

Обр.	Rb, г/т	Sr, г/т	$^{87}Rb/^{86}Sr$	2σ, abs	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2σ, abs	$I_{Sr}$ (280)
Покр-1/07	120.7	126.4	2.7645	0.0013	0.71736	0.00004	0.70637
Покр/карьер	105.6	97.5	3.1348	0.0014	0.71738	0.00004	0.70492





**Рис. 5.** Геотектонические диаграммы (Y+Nb)-Rb (a), SiO<sub>2</sub>-Rb/Zr (б), Nb-Y (в) для кислых пород (Harris et al., 1986; Pearce et al., 1984; Холоднов и др., 2021).

Поля на диаграммах а, б: ORG – граниты океанических хребтов; WPG – внутриплитные граниты; VAG – граниты вулканических дуг; COLG – син- и постколлизийные граниты. Поля Уральских гранитоидов на диаграмме в: зеленое – островных дуг (O<sub>3</sub>-D<sub>2</sub>); розовое – активной континентальной окраины (D<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>); оранжевое – плюм-зависимые син- и постколлизийного растяжения (P<sub>1</sub>); красное – коллизийные (P<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>). Также показаны средние составы верхней, общей и нижней континентальной коры (LCC, BCC и UCC) (из Pears et al., 1984).

**Fig. 5.** Geotectonic diagrams (Y + Nb)-Rb (a), SiO<sub>2</sub>-Rb/Zr (б), Nb-Y (в) for acid rocks (Harris et al., 1986; Pearce et al., 1984; Kholodnov et al., 2021).

Fields in the diagrams a, б: ORG – ocean ridge granites; WPG – within-plate granites; VAG – volcanic arc granites; COLG – syn- and post-collisional granites. Fields of Uralian granitoids in the diagram в: green – island arcs (O<sub>3</sub>-D<sub>2</sub>); pink – active continental margin (D<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>); orange – plume-dependent syn- and post-collisional extension (P<sub>1</sub>); red – collisional (P<sub>1</sub>-T<sub>1</sub>). It also shows the composition of upper, bulk and lower continental crust (UCC, BCC and LCC) (from Pears et al., 1984).

тическими преобразованиями. Аргументами могут служить положительная корреляция между индексом A/CNK и потерями при прокаливании, повышенный индекс химических изменений пород ( $CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O) \times 100$ , мол. % = 52–63), следование составов в координатах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O + CaO-K<sub>2</sub>O вдоль тренда калиевого метасоматоза с замещением стекла и плагиоклаза серицитом (Algeo et al., 2025). Тем не менее проблема высокой глиноземистости вулканитов остается актуальной, поскольку влечет петрогенетические последствия.

Концентрация и характер распределения РЗЭ в породах УП комплекса и вмещающих риолитах рудянской толщи не являются информативными для их разделения (рис. 4а). Значимые отличия имеются по редким элементам. Породы комплекса содержат более высокие концентрации Be, Ga, Rb, Cs, Sr, Nb, Ta, Pb, Th относительно рудянских (см. табл. 1), демонстрируют отрицательную аномалию Ba и положительную – Th, в них отсутствует отрицательная аномалия Sr (рис. 4б). Анализ “инертных” компонентов – Ba, Nb, Th, La, Tb – еще более убедительно показывает различие между породами. По этим компонентам и их отношениям они составляют обособленные группы.

Важным представляется вопрос геодинамического режима формирования УП комплекса. На геодинамической диаграмме Rb-(Y + Nb) породы комплекса располагаются внутри области магматитов постколлизийной обстановки либо тяготеют к ней (рис. 5а). На данную обстановку также указывает диаграмма SiO<sub>2</sub>-(Rb/Zr) (рис. 5б). Заслуживает внимания диаграмма Y-Nb, адаптированная для уральских гранитоидов (Холоднов

и др., 2021). Отношение Y/Nb в породах УП комплекса составляет 0.3–0.6 и может характеризовать их как окраинно-континентальные, коллизионные и плюмзависимые син- и постколлизионные образования (рис. 5в). Неопределенность связана с низкими концентрациями Y и Nb. Поскольку эти элементы имеют свойство накапливаться в ходе фракционной кристаллизации базитов в кремнекислых разностях, нам представляется формирование пород комплекса в результате низкобарического плавления верхней коры под влиянием тепла и флюидов, отделяющихся от мантийных плюмзависимых магм. Такие магматиты могли быть получены в том числе плавлением пелитового материала в составе верхней коры и, как следствие, характеризоваться высокоглиноземистым составом, на что указывает соответствующий индекс.

Рудянские дациты и риолиты на диаграммах (см. рис. 5) занимают позицию внутри поля островодужных магматитов. Таким образом, кислые вулканыты УП комплекса и рудянской толщи формировались в разных геодинамических обстановках и являются разновозрастными образованиями.

Породы УП комплекса ранее были отнесены к гипабисальному аналогу петуховского монцодиорит-граносиенит-лейкогранитового комплекса с возрастом около 280 млн лет (Смирнов и др., 2003; Смирнов, 2012). Последний имеет многофазное строение и образован в результате фракционной кристаллизации базальтовой магмы повышенной щелочности. Такая магма была получена плавлением астеносферной мантии над зоной растяжения, возникшей при косо́й континентальной коллизии. Граниты комплекса относятся к известково-щелочному типу серий, высококалиевым, металюминиевым разностям субщелочного ряда с незначительным преобладанием Na над K (Шардакова, Савельев, 2012). Имеющиеся редкие (отдельные) и обрывистые данные по РЭ и РЗЭ кислых магматитов данного комплекса позволяют предполагать их формирование в результате различных петрогенетических процессов: фракционной кристаллизации основной магмы, частичного плавления коры. Сходство составов кислых пород УП и петуховского комплексов подтверждает вероятность родства между ними (см. рис. 2, 5). Парагенетическая связь между этими магматическими комплексами подтверждает предположение о молодом возрасте трахириолитов-риолитов и ставит под сомнение U-Pb датировки циркона с возрастом 309 млн лет (Казаков и др., 2016). Вероятно, такие цирконы были захвачены из области магмагенерации или по пути следования магмы.

Первичные отношения изотопов стронция УП комплекса, рассчитанные на время образования вулканытов рудянской толщи (390 млн лет), имеют крайне низкие значения (0.700–0.702), свойственные ранним этапам образования земной коры. Это слу-

жит дополнительным аргументом в пользу их молодого возраста. Значения в 0.705–0.706, рассчитанные на 280 млн лет, отражают молодой возраст протолита этих вулканытов, на который могут указывать датировки циркона, о чем уже было сказано. В целях более корректной оценки состава и возраста протолита необходимы дополнительные исследования.

## ВЫВОДЫ

Новые данные по геохимии пород урукульско-покровского риолит-трахириолитового комплекса Восточной зоны Среднего Урала показали, что они сформировались в условиях локального растяжения на этапе жесткой коллизии в ранней перми (Пучков, 2000; Смирнов, 2012). Источником тепла для плавления верхней коры с образованием кислых магматитов УП трахириолит-риолитового комплекса, по-видимому, служили базальтовые магмы повышенной щелочности, формирующие многофазные интрузии петуховского комплекса. Показано отличие магматитов УП комплекса от вмещающих пород рудянской толщи среднего девона. В составе последней присутствуют риолиты, также являющиеся продуктом плавления молодой коры.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность доктору геол.-мин. наук В.В. Холоднову за проявленный интерес к материалам и их обсуждение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бочкарев В.В., Сурин Т.Н. (1993) Вулканогенные формации и геодинамическое развитие Учалино-Александринской и Режевской зон Урала. Екатеринбург: Наука, 80 с.
- Волчек Е.Н., Нечеухин В.М. (2014) Особенности формирования восточного сегмента Уральского палеозойского орогена в условиях аккреции и коллизии. *Литосфера*, (6), 45–53.
- Геодинамическая карта Урало-Тимано-Палеоазиатского сегмента Евразии. (2009) Масштаб 1 : 2 500 000 (Сост. В.М. Нечеухин, В.А. Душин, В.Г. Оловянишников). Екатеринбург: УГГУ.
- Иванов К.С. (1978) О петрологии покровского липаритового комплекса и рефтинского габбро-плагиогранитного массива (Средний Урал). *Тр. ИГГ УНЦ АН СССР*, вып. 127, 61–65.
- Иванов К.С. (1979) Ультракалиевые липаритовые порфиры на Урале. *Докл. АН СССР*, 247(4), 908–912.
- Иванов К.С., Олерский В.П., Копанев В.Ф. (1980) Ультракалиевые липаритовые порфиры покровского комплекса (Средний Урал). *Геосинклинальный вулканизм Урала и коллизионность вулканогенных формаций*. Сб. ст. (Отв. ред. Г.Ф. Червяковский, К.П. Иванов). Свердловск: УНЦ АН СССР, 131–140.
- Казаков И.И., Стороженко Е.В., Харитонов И.Н., Стефановский В.В. (2016) Отчет о результатах работ

- по объекту “ГДП-200 Листа О-41-XX (Алапаевская площадь)” за 2014–2016 гг. Кн. 1. Екатеринбург: ОАО УГСЭ, 306 с.
- Казаков И.И., Стороженко Е.В., Харитонов И.Н., Стефановский В.В. (2017) Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Изд. 2-е. Сер. Средне-Уральская. Л. О-41-XXVI (Асбест). Объясн. зап. СПб.: ВСЕГЕИ, 284 с.
- Кальсин Г.В., Пужаков Б.А., Кузнецов Н.С. (2010) Отчет по объекту ГМК-200 листа N-41-II (Кунашакская площадь). Кн. 1. Челябинск: Челябинскгеолсъемка, 220 с.
- Коровко А.В., Двоглазов Д.А., Пуртов В.А. (1986) Отчет о групповом геологическом доизучении масштаба 1 : 50 000 Мурзинско-Алапаевской площади. Свердловск: ТФГИ по УрФО.
- Коротеев В.А., Дианова Т.В., Кабанова Л.Я. (1979) Среднепалеозойский вулканизм Восточной зоны Урала. Л.: Наука, 129 с.
- Коротеев В.А., Червяковский В.С., Зайцева М.В., Волчек Е.Н., Нечехин В.М. (2019) Первое определение изотопного возраста андезит-дацитового комплекса Восточной зоны Среднего Урала. *Докл. АН*, **487**(2), 174-178.
- Петров Г.А., Жиганов А.А., Стефановский В.В., Шалагинов В.В., Петрова Т.А., Овчинников Р.А., Герман Т.А. (2011) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Сер. Уральская. Л. О-41 – Екатеринбург. Объясн. зап. СПб.: ВСЕГЕИ, 492 с.
- Петров Г.А., Ронкин Ю.Л., Маслов А.В., Лепихина О.П. (2010) Вендский и силурийский этапы офиолитообразования на Восточном склоне Среднего Урала. *Докл. АН*, **432**(5), 220-226.
- Пучков В.Н. (2000) Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 146 с.
- Смирнов В.Н. (2012) Основные этапы магматизма Восточного склона Среднего Урала. *Литосфера*, (5), 4-15.
- Смирнов В.Н., Коровко А.В. (2007) Палеозойский вулканизм восточной зоны Среднего Урала. *Геодинамика, магматизм, метаморфизм и рудообразование*. Сб. науч. тр. (Отв. ред. Н.П. Юшкин, В.Н. Сазонов). Екатеринбург: УрО РАН, 395-420.
- Смирнов В.Н., Ферштатер Г.Б., Иванов К.С. (2003) Схема тектономагматического районирования территории восточного склона Среднего Урала. *Литосфера*, (2), 40-56.
- Смирнов В.Н., Червяковский С.Г. (1987) Первые данные о составе редкоземельных элементов в вулканитах восточной зоны Урала. *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 134, 95-96.
- Холоднов В.В., Шардакова Г.Ю., Пучков В.Н., Петров Г.А., Шагалов Е.С., Салихов Д.Н., Коровко А.В., Прибавкин С.В., Рахимов И.Р., Бородин Н.С. (2021) Палеозойский гранитоидный магматизм Северного, Среднего и Южного Урала как отражение этапов геодинамической и геохимической эволюции коллизийного орогена. *Геодинамика и тектонофизика*, **12**(2), 225-245. <https://doi.org/10.5800/GT-2021-12-2-0522>
- Чувазов Б.И., Краснобаев А.А. (2010) Изотопный возраст липаритов восточного склона Среднего Урала. *Докл. АН*, **431**(4), 534-536.
- Шалагинов В.В., Автонеев И.А. (2001) Объяснительная записка к комплексу геологических карт масштаба 1 : 500 000 для территорий Северного, Среднего и северной части Южного Урала. Екатеринбург: АО УГСЭ, 205.
- Шардакова Г.Ю., Савельев В.П. (2012) Новые данные о химическом составе и возрасте пород Тюбукского массива (Средний Урал). *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 159, 218-221.
- Algeo T.J., Hong H., Wang C. (2025) The chemical index of alteration (CIA) and interpretation of ACNK diagrams. *Chem. Geol.*, **671**(5), 122474. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122474>
- Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G. (1986) Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. *Collisions tectonics: Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 19, 67-81. <http://doi.org/10.1144/GSL.SP.1986.019.01.04>
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of the granitic rocks. *J. Petrol.*, 25(4), 956-983.
- Sun S.S., McDonough W.E. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmatism in the oceanic basins. Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 42(1), 313-345. <http://doi.org/10.1144/gsl.sp.1989.042.01.19>

## REFERENCES

- Algeo T.J., Hong H., Wang C. (2025) The chemical index of alteration (CIA) and interpretation of ACNK diagrams. *Chem. Geol.*, **671**(5), 122474. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122474>
- Bochkarev V.V., Surin T.N. (1993) Volcanogenic formations and geodynamic development of the Uchalino-Alexandrinskaya and Rezhevskaya zones of the Urals. *Ekaterinburg, Nauka Publ.*, 80 p. (In Russ.)
- Chuvashov B.I., Krasnobaev A.A. (2010) Isotopic Age of Rhyolite from the Eastern Slope of the Middle Urals. *Dokl. Earth Sci.*, **431**(2), 466-468 (translated from *Dokl. AN*, **431**(4), 534-536).
- Geodynamic map of the Ural-Timan-Paleoasian segment of Eurasia. (2009) Scale 1 : 2 500 000 (Comp. V.M. Necheukhin, V.A. Dushin, V.G. Olovyanishnikov). *Ekaterinburg, UGGU*. (In Russ.)
- Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G. (1986) Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. *Collisions tectonics: Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 19, 67-81. <http://doi.org/10.1144/GSL.SP.1986.019.01.04>
- Ivanov K.S. (1978) On the petrology of the Pokrovsky liparite complex and the Reftinsky gabbro-plagiogranite massif (Middle Urals). *Tr. IGG UNTS AN SSSR*, vyp. 127, 61-65. (In Russ.)
- Ivanov K.S. (1979) Ultrapotassium liparite porphyries in the Urals. *Dokl. AN SSSR*, **247**(4), 908-912. (In Russ.)
- Ivanov K.S., Olersky V.P., Kopanev V.F. (1980) Ultrapotassium liparite porphyries of the Pokrovsky complex (Middle Urals). *Geosynclinal volcanism of the Urals and pyrite content of volcanic formations*. Collection of articles. (Ed. by G.F. Chervyakovsky, K.P. Ivanov). *Sverdlovsk, UNTs AN SSSR*, 131-140. (In Russ.)
- Kal'sin G.V., Puzhakov B.A., Kuznetsov N.S. (2010) Report on the GMK-200 object, sheet N-41-II (Kunashakskaya area). Book 1. *Chelyabinsk, Chelyabinskgeolsyomka Publ.*, 220 p. (In Russ.)
- Kazakov I.I., Storozhenko E.V., Kharitonov I.N., Stefanovsky V.V. (2016) Report on the results of work on the object “GDP-200 Sheet O-41-XX (Alapaevskaya area)”

- for 2014–2016. Book 1. Ekaterinburg, OAO UGSE, 306 p. (In Russ.)
- Kazakov I.I., Storozhenko E.V., Kharitonov I.N., Stefanovsky V.V. (2017) State geological map of the Russian Federation at a scale of 1 : 200 000. 2nd ed. Middle Urals Series. Sheet O-41-XXVI (Asbestos). Explanatory note. St.Petersburg, VSEGEI, 284 p. (In Russ.)
- Kholodnov V.V., Shardakova G.Yu., Puchkov V.N., Petrov G.A., Shagalov E.S., Salikhov D.N., Korovko A.V., Pribavkin S.V., Rakhimov I.R., Borodina N.S. (2021) Paleozoic granitoid magmatism of the Northern, Middle and Southern Urals as a reflection of the stages of geodynamic and geochemical evolution of a collisional orogen. *Geodynamics & Tectonophysics*, **12**(2), 225-245. (In Russ.) <https://doi.org/10.5800/GT-2021-12-2-0522>
- Koroteev V.A., Chervyakovskiy V.S., Zaitseva M.V., Volchek E.N., Necheukhin V.M. (2019) The first determination of the isotopic age of the andesite-dacitic complex of the Eastern zone of the Middle Urals. *Dokl. AN*, **487**(2), 174-178. (In Russ.)
- Koroteev V.A., Dianova T.V., Kabanova L.Ya. (1979) Middle Paleozoic volcanism of the Eastern zone of the Urals. Leningrad, Nauka Publ., 129 p. (In Russ.)
- Korovko A.V., Dvoeglazov D.A., Purtov V.A. (1986) Report on group geological additional study of the Murzinsk-Alapaevskaya area at a scale of 1 : 50 000. Sverdlovsk, TFGI po UrFO. (In Russ.)
- Petrov G.A., Ronkin Yu.L., Maslov A.V., Lepikhina O.P. (2010) Vendian and Silurian stages of ophiolite formation on the eastern slope of the Middle Urals. *Dokl. AN*, **432**(5), 220-226. (In Russ.)
- Petrov G.A., Zhiganov A.A., Stefanovsky V.V., Shalaginov V.V., Petrova T.A., Ovchinnikov R.A., Gertman T.A. (2011) State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1 : 1 000 000 (third generation). Urals Series. Sheet O'41 – Ekaterinburg. Explanatory note. St.Petersburg, VSEGEI, 492 p. (In Russ.)
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of the granitic rocks. *J. Petrol.*, **25**(4), 956-983.
- Puchkov V.N. (2000) Paleogeodynamics of the Southern and Middle Urals. Ufa, Dauria Publ., 146 p. (In Russ.)
- Shalaginov V.V., Avtonoev I.A. (2001) Explanatory note to the set of geological maps at a scale of 1 : 500 000 for the territories of the Northern, Middle and northern parts of the Southern Urals. Ekaterinburg, AO UGSE, 205 p. (In Russ.)
- Shardakova G.Yu., Savelyev V.P. (2012) New data on the chemical composition and age of rocks of the Tyubuk massif (Middle Urals). *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 159, 218-221. (In Russ.)
- Smirnov V.N., Korovko A.V. (2007) Paleozoic volcanism of the eastern zone of the Middle Urals. *Geodynamics, magmatism, metamorphism and ore formation*. Collection of scientific papers. (Ed. by N.P. Yushkin, V.N. Sazonov). Ekaterinburg, UrO RAN, 395-420. (In Russ.)
- Smirnov V.N. (2012) Main stages of magmatism of the eastern slope of the Middle Urals. *Lithosphere (Russia)*, (5), 4-15. (In Russ.)
- Smirnov V.N., Chervyakovskiy S.G. (1987) First data on the composition of rare earth elements in volcanics of the eastern zone of the Urals. *Tr. IGG URO RAN*, vyp. 134, 95-96. (In Russ.)
- Smirnov V.N., Fershtater G.B., Ivanov K.S. (2003) Scheme of tectono-magmatic zoning of the territory of the eastern slope of the Middle Urals. *Lithosphere (Russia)*, (2), 40-56. (In Russ.)
- Sun S.S., McDonough W.E. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmatism in the oceanic basins. Geol. Soc. London Spec. Publ.*, (42), 313-345. <http://doi.org/10.1144/gsl.sp.1989.042.01.19>
- Volchek E.N., Necheukhin V.M. (2014) Features of the formation of the eastern segment of the Ural Paleozoic orogen under accretion and collision conditions. *Lithosphere (Russia)*, (6), 45-53. (In Russ.)



УДК 551.72.550.93(470.5)

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-5-1053-1073

## U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датировки цирконов из песчаников басинской свиты ашинской серии венда Южного Урала и возраст пород питающих провинций

Н. Д. Сергеева<sup>1</sup>, Т. С. Зайцева<sup>2</sup>, А. Б. Кузнецов<sup>2</sup>, В. Н. Пучков<sup>1</sup>, С. А. Дьякова<sup>1</sup>, Б. М. Гороховский<sup>2</sup>,  
Ю. В. Плоткина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения УФИЦ РАН, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2, e-mail: riphey@ufaras.ru

<sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, e-mail: z-t-s@mail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2024 г., принята к печати 03.04.2025 г.

**Объект исследования.** Цирконы из песчаников басинской свиты ашинской серии венда в опорном разрезе по руч. Кукраук на Южном Урале. **Цель.** Определение возраста пород областей сноса по данным U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датирования цирконовой кластики. **Материалы и методы.** Среди детритового циркона выделено три группы по окраске: бледно-розовые зерна преобладают (~50%), а розовые и бесцветные зерна присутствуют в равной пропорции (~20–30%). Циркон представлен преимущественно окатанными зернами и единичными кристаллами призматической формы. По данным катодолюминесценции, большинство зерен сохраняют следы зональности роста. **Результаты.** U-Th-Pb конкордантные возрасты 166 зерен циркона находятся в интервалах 996–1029, 1079–1110, 1152–1191, 1200–1234, 1250–1324, 1331–1370, 1416–1438, 1447–1557, 1573–1666, 1756–1806, 1824–1874, 1889–1979, 1987–2015, 2022–2074 и 2661–2729 млн лет. Отдельные зерна имеют конкордантные возрасты 579, 776, 2120, 2142, 2148, 2190, 2763, 2804, 2816, 2874, 2889, 2957, 3014 и 3203 млн лет. **Выводы.** В группе розовых зерен преобладает популяция циркона раннекарельского и архейского возраста, в бесцветных – раннерифейского, а в бледно-розовых – ранне- и среднерифейского. Среди зерен детритового циркона из песчаников басинской свиты присутствуют цирконы с датировками 776, 1350–1800, 2000–3200 млн лет, отвечающими возрасту местных уральских источников. Для обломочного циркона с датировками 996–1320 млн лет источники сноса среди местных питающих провинций не выявлены, но известны в пределах Свеко-Норвежской области на северо-западе Восточно-Европейской платформы, что позволяет рассматривать в качестве источников цирконовой кластики магматические породы гренвилльского (950–1220 млн лет) Свеко-Норвежского орогена. Источником циркона с датировкой 579 млн лет, близкой к возрасту цирконов из туфовых прослоев в самой басинской свите, мог быть пепловый материал эксплозивной деятельности вулканов.

**Ключевые слова:** циркон, U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датирование, басинская свита, песчаники, источники сноса, Южный Урал

### Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 24-27-00311, <https://rscf.ru/project/24-27-00311/>, при использовании оборудования ЦКП АИРИЗ

## U-Th-Pb (LA-ICP-MS) dating of zircons from sandstones of the Basu Formation of the Vendian Asha Series of the Southern Urals and the age of rocks in the distributive province

Nina D. Sergeeva<sup>1</sup>, Tatiana S. Zaitseva<sup>2</sup>, Anton B. Kuznetsov<sup>2</sup>, Victor N. Puchkov<sup>1</sup>, Svetlana A. Dyakova<sup>1</sup>,  
Boris M. Gorokhovskiy<sup>2</sup>, Yulia V. Plotkina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology – Subdivision of the UFRC, RAS, 16/2 Karl Marx st., Ufa 450077, Russia, e-mail: riphey@ufaras.ru

<sup>2</sup>Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian, RAS, 2 Makarova emb., St. Petersburg 199034, Russia, e-mail: z-t-s@mail.ru

**Для цитирования:** Сергеева Н.Д., Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Пучков В.Н., Дьякова С.А., Гороховский Б.М., Плоткина Ю.В. (2025) U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датировки цирконов из песчаников басинской свиты ашинской серии венда Южного Урала и возраст пород питающих провинций. *Литосфера*, **25**(5), 1053–1073. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1053-1073>. EDN: GNFCJD

**For citation:** Sergeeva N.D., Zaitseva T.S., Kuznetsov A.B., Puchkov V.N., Dyakova S.A., Gorokhovskiy B.M., Plotkina Yu.V. (2025) U-Th-Pb (LA-ICP-MS) dating of zircons from sandstones of the Basu Formation of the Vendian Asha Series of the Southern Urals and the age of rocks in the distributive province. *Lithosphere (Russia)*, **25**(5), 1053–1073. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1053-1073>. EDN: GNFCJD

© Н.Д. Сергеева, Т.С. Зайцева, А.Б. Кузнецов, В.Н. Пучков, С.А. Дьякова, Б.М. Гороховский, Ю.В. Плоткина, 2025

Received 04.10.2024, accepted 03.04.2025

**Research subject.** Zircon of sandstones of the Basu Formation, Asha Series, Vendian, in the reference section along the Kukrauk stream (Southern Urals). **Aim.** To determine the age of rocks in the provenance based on U-Th-Pb (LA-ICP-MS) dating of zircon clastics. **Materials and methods.** In terms of color, detrital zircon grains were divided into three groups. Pale pink grains predominate (about 50%), and pink and colorless grains are present in equal proportions (about 20–30%). Zircon is mainly represented by rounded grains and single grains of a prismatic shape. According to the cathodoluminescence data, most grains retain traces of zonation. **Results.** The U-Th-Pb concordant ages dates of 166 detrital zircon grains are predominantly in the time intervals of 996–1029, 1079–1110, 1152–1191, 1200–1234, 1250–1324, 1331–1370, 1416–1438, 1447–1557, 1573–1666, 1756–1806, 1824–1874, 1889–1979, 1987–2015, 2022–2074, and 2661–2729 Ma. Individual grains have concordant ages of 579, 776, 2120, 2142, 2148, 2190, 2763, 2874, 2804, 2816, 2889, 2957, 3014, and 3203 Ma. **Conclusions.** The group of pink grains is dominated by a population of zircon of the Early Karelian and Archaean age, in colorless grains – Early Riphean, and in pale pink grains – Early and Middle Riphean. Among the grains of detrital zircon from the sandstones of the Basu Formation, there are zircons from local Ural sources (776, 1350–1800, 2000–3200 Ma). For clastic zircon with ages of 996–1320 Ma, the sources of demolition among the local feeding provinces have not been identified; however, they are known within the Sveko-Norwegian area in the north-west of the East-European Platform. This allows us to consider the igneous rocks of the Grenville (950–1220 million years) Sveko-Norwegian orogen as sources of zircon clusters over this time interval. The source of zircons with a dating of 579 Ma, close to the age (573–577 Ma) of zircons from tuff layers in the Basu Formation itself, could be ash material from the explosive activity of volcanoes.

**Keywords:** zircon, U-Th-Pb (LA-ICP-MS) dating, Basu Formation, sandstones, provenance, Southern Urals

#### Funding information

The collection of materials and analytical works were funded by the grant of the Russian Science Foundation No. 24-27-00311, <https://rscf.ru/project/24-27-00311/>, when using the equipment of the SRF AIRES

## ВВЕДЕНИЕ

Отложения ашинской серии распространены на Южном Урале в пределах Башкирского мегантиклинория преимущественно на западном и меньше на восточном крыльях структуры (Козлов, 1982; Беккер, 1988). По составу пород и характеру их напластования ашинская серия расчленена на бакеевскую (включая ее возрастные аналоги – толпаровскую и суировскую свиты западного крыла Башкирского мегантиклинория и кургашлинскую свиту восточного крыла структуры), урюкскую, басинскую, куккараускую и зиганскую свиты. Мощность серии варьируется от 1200–1400 до 2600 м. На западном крыле мегантиклинория ашинская серия залегает с разрывом на позднерифейских породах укской свиты, возраст глауконита которой древнее 690–660 млн лет (Зайцева и др., 2008). Нижний возрастной предел ашинской серии ограничен датировкой  $642 \pm 9$  млн лет, полученной по глаукониту Rb-Sr методом (Зайцева и др., 2019) из песчаников бакеевской свиты основания венда. Верхняя граница венда определяется U-Pb возрастом циркона  $548.2 \pm 7.6$  млн лет (Гражданкин и др., 2011) из туфа зиганской свиты, завершающей венд.

Выбор в качестве объекта исследования отложений басинской свиты не случаен: ее породы относят

к типично молассовым образованиям, которые завершают крупные тектонические циклы и фиксируют значительные перестройки в геологическом развитии территорий. На Южном Урале молассы в докембрии выделены в 50-е гг. XX в. М.И. Гаранем (1946). Позднее эти представления получили развитие в работах Н.С. Шатского (1960) и Б.М. Келлера (1973). Обоснование молассовой природы ашинских образований и детальное описание основных разрезов молассы проведены Ю.Р. Беккером (1968, 1988). К молассам Ю.Р. Беккер (1988) относил близкие к альпийским формации, которые образуются при размытии горных систем, возникших в результате замыкания геосинклинали.

В.Н. Пучков (2000) вопросы формирования орогенных (молассовых) комплексов рассматривал на основе современных представлений тектоники литосферных плит и плюм-тектоники. Новые представления о геодинамических процессах формирования молассы с учетом современных изотопно-геохронологических, минералогических и палеомагнитных данных привели к изменению стратиграфического объема молассовых формаций на Урале (Пучков, 2010; см также ссылки в этой работе). На Южном Урале к типично молассовым образованиям на западном крыле Башкирского мегантиклинория отнесены только отложения верхнего

венда (басинская, кукараукская и зиганская свиты), а не всей ашинской серии, по (Беккер, 1988). Судя по результатам литогеохимических исследований, в бакеевской свите преобладает нехарактерная для молассы кварцевая компонента, тогда как песчаники вышележащих басинской и зиганской свит ашинской серии являются максимально петрохимически незрелыми образованиями во всем верхнедокембрийском разрезе Башкирского мегантиклинория (Маслов и др., 2010). Смена источников сноса в ашинское время, по сравнению с рифейским, отмечается и в изотопно-геохимическом составе тонкозернистой алюмосиликокластики (Маслов и др., 2022). Обоснована рифтогенная природа (Маслов и др., 2018б) образований аршинской серии на восточном крыле Башкирского мегантиклинория, ранее в ранге свиты относимой Ю.Р. Беккером (1988) к вендской молассе – орогенному комплексу).

Источником терригенной кластики в ашинское время традиционно рассматривались породы фундамента Восточно-Европейской платформы, находившиеся в то время на западе от палеобассейна, и местные уральские породы рифея (Олли, 1948; Гарань, 1948; Беккер, 1988), что опиралось на результаты анализа ассоциаций акцессорных минералов и данные альфа-свинцового датирования циркона (Козлов, 1982; Сергеева, 1986). Однако появление новых ID-TIMS (Willner et al., 2003) и LA-ICP-MS (Кузнецов и др., 2012) датировок обломочного циркона из песчаников ашинской серии показало наличие “молодого восточного” источника. Одним из наиболее вероятных источников мог быть метаморфический Белорецкий террейн, в котором, наряду с протерозойскими цирконами (1900–2000 млн лет), присутствовали эвгедральные цирконы с датировками 643–550 млн лет (Willner et al., 2003). Согласно мнению других исследователей, источником кластики для отложений ашинской серии был не фундамент Восточно-Европейской платформы, а породы метаморфического комплекса Кап Ривер, находящегося на Квинслендском краю Австралии (Кузнецов и др., 2012). Этот вывод сделан на основе сопоставления с помощью KS-теста возрастов циркона из песчаников басинской и кукараукской свит и одновозрастных им кварцито-песчаников комплекса Кап Ривер, при этом степень сходства и позволила предположить, “что Уральский край Балтики и Квинслендский край Австралии располагались в совместной композиции в Родинии до времени накопления ашинской серии включительно...” (Кузнецов и др., 2012, с. 79).

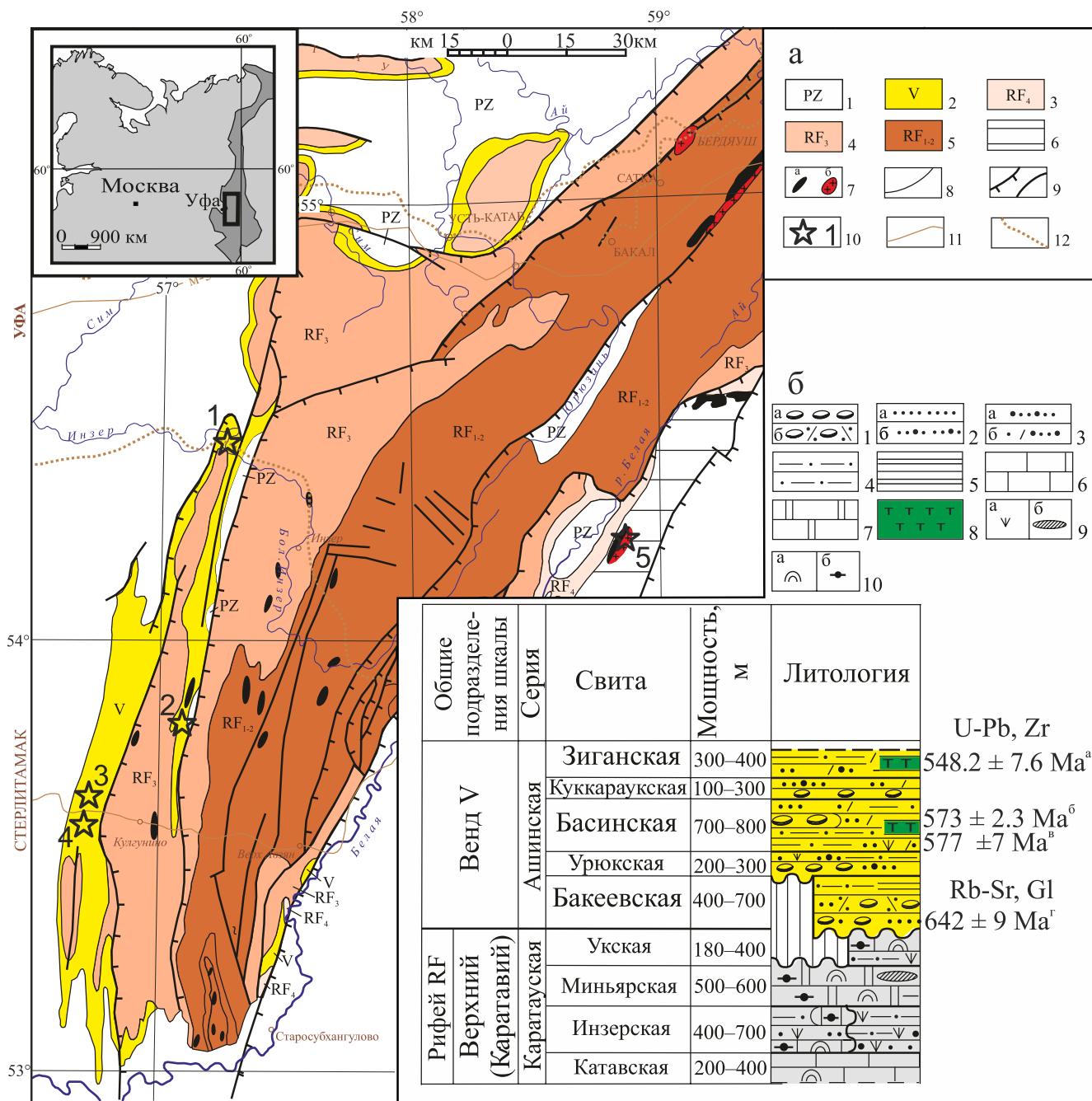
В нашей работе для определения возраста пород питающих провинций и реконструкции некоторых черт палеогеографии осадочного бассейна басинского времени проведено U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датирование цирконовой кластики из песчаников этой свиты в опорном разрезе по руч. Кукараук.

## БАСИНСКАЯ СВИТА ПО руч. КУКАРАУК (СОСТАВ И СТРОЕНИЕ)

Впервые басинская свита ( $V_2bs$ ) выделена А.И. Олли в 1940 г. со стратотипом по р. Басу на западном крыле Алатауского антиклинория, но наиболее представительный (мощностью около 900 м) разрез отложений свиты вскрыт по руч. Кукараук (рис. 1, точка 3), где по особенностям литологического состава свита расчленена (Козлов, 1982) на три толщи.

*Нижняя толща* ( $V_2bs_1$ ) представлена полимиктовыми песчаниками с прослоями (толщиной от 1 до 8 м) алевролитов с более тонкими слоями аргиллитов, часто содержащих алевроитовую примесь. Песчаники разнозернистые (от мелкозернистых до гравийных), плохо сортированные, серые, зеленовато-серые, иногда с розоватым оттенком, неравномерно-слоистые, часто косослоистые. В песчаниках присутствует единичная плоская галька ( $5 \times 10 \times 5$  см) аргиллитов. Кластический материал (95–97 об. %) представлен кварцем – 25–50 об. %, слюдистыми минералами (мусковитом, хлоритом и биотитом) – от 5 до 10–12 об. %, плагиоклазом – от редких знаков до 3–5 об. %, микроклином, микроклин-пертитом – единичные знаки, обломками пород (метаморфические, осадочные и магматические разности) – от 30 до 45 об. %. Литокласты осадочных и метаморфических пород представлены кварцевыми песчаниками и алевролитами, по составу аналогичными песчаникам, кварцитами, филлитизированными глинистыми и железисто-глинистыми породами, сланцами кварцевыми, слюдисто- и реже железисто-кварцевыми. Отмечаются сланцы кремнистого, глинистого и железисто-кремнистого состава. В псаммитах часто присутствуют бурые глинизированные разности вулканогенных пород и значительно реже – зерна габбро-долеритов и жильные породы полевошпат-кварцевого состава. По межзерновым пространствам в песчаниках неравномерно развивается кальцит (от 1–5 до 25–35%), который корродирует обломочные зерна и иногда псевдоморфно замещает их. Мощность толщи 350 м.

*Средняя толща* ( $V_2bs_2$ ) сложена в основном полимиктовыми разнозернистыми песчаниками зеленовато-серыми, серыми, иногда с розоватым оттенком, плохо сортированными, с прослоями алевролитов, аргиллитов и редко гравелитов. Породы неравномерно-слоистые, иногда косослоистые, плитчатые. Слоистость в псаммитах четкая градиционная. По составу, структурно-текстурным особенностям описываемые песчаники близки к псаммитам нижней толщи, но несколько отличаются количественным соотношением минералов и обломков пород. Содержание зерен кварца в псаммитах средней толщи колеблется от 25–35 до 60–65%, обломков пород – от 20–25 до 35–40%, количество



**Рис. 1.** Обзорная геологическая карта (а) и сводная литолого-стратиграфическая колонка образований верхнего рифея и венда (б) западного крыла Башкирского мегантиклинория (Сергеева и др., 2019) с дополнениями.

а. 1–5 – нерасчлененные отложения: 1 – палеозоя (PZ), 2 – венда (V), 3 – завершающего (RF<sub>4</sub>), 4 – верхнего (RF<sub>3</sub>) и 5 – нижнего-среднего (RF<sub>1-2</sub>) рифея; 6 – Уралтауский метаморфический комплекс; 7 – магматические породы: габбро (а) и граниты (б); 8 – геологические границы; 9 – основные тектонические нарушения; 10 – местоположение разрезов: 1 – руч. Агарды, правый приток р. Инзер; 2 – р. Зилим, д. Толпарово; 3 – руч. Кукраук; 4 – по “новой” автодороге с Макарово – с. Кулгунино; 5 – Барангуловский габбро-гранитный комплекс; 11 – автодороги; 12 – железные дороги.

б. 1 – конгломераты полимиктовые (а) и тиллиты (б); 2, 3 – песчаники: 2 – кварцевые (а) и полевошпат-кварцевые (б), 3 – аркозовые (а) и полимиктовые (б); 4 – алевриты; 5 – аргиллиты; 6 – известняки; 7 – доломиты; 8 – туфы; 9 – глауконит (а) и кремни (б); 10 – строматолиты (а), микрофитолиты (б).

Изотопные данные: U-Pb – датировки по циркону из туфов зиганской (\*Гражданкин и др., 2011), басинской свит (\*Разумовский и др., 2020; \*Рязанцев и др., 2022, 2023) и Rb-Sr возраст по глаукониту бакеевской свиты (\*Зайцева и др., 2019).

**Fig. 1.** Overview geological map (а) and general lithological-stratigraphic column (б) of the Upper Riphean and Vendian of the western limb of the Bashkirian meganticlinorium (Sergeeva et al., 2019), with additions.

a. 1–5 undifferentiated deposits: 1 – Paleozoic (PZ) 2 – Vendian (V); 3 – Terminal (RF<sub>4</sub>), 4 – Upper (RF<sub>3</sub>) and 5 – Lower and Middle (RF<sub>1,2</sub>) Riphean; 6 – Uraltau metamorphic complex; 7 – magmatic rocks: gabbro (a) and granites (б); 8 – geological boundaries; 9 – tectonic thrusts and faults; 10 – locations of cross-section: 1 – r. Agardy, right tributary of the r. Inzer; 2 – r. Zilim, v. Tolparovo; 3 – r. Kukrauk; 4 – on the “new” highway v. Makarovo – v. Kulgunino; 5 – Barangul gabbro-granite complex; 11 – highways; 12 – railroads.

б. 1 – conglomerates polymictic (a) and tillites (б); 2, 3 – sandstones: 2 – quartz (a) and feldspar-quartz (б), 3 – arkosic (a) and polymictic (б); 4 – siltstones; 5 – argillites; 6 – limestones; 7 – dolomites; 8 – tuffs; 9 – glauconite (a) and cherts (б); 10 – stromatolites (a) and microphytolites (б).

Isotope data: U-Pb – dating of zircon from tuffs of the Zigan (\*Grazhdankin et al., 2011), Basu (\*Razumovskii et al., 2020; \*Ryazantsev et al., 2022, 2023) Formations and Rb-Sr age of glauconite of the Bakeevo Formation (\*Zaitseva et al., 2019).

глинизированных бурых обломков вулканогенных пород основного и реже кислого состава со сферолитовыми структурами несколько выше, чем в песчаниках нижней толщи. В обломках также присутствуют катаклазиты, милониты и литокласты гранитоидного состава. Песчаники средней толщи слабо кальцитизированы (3–7 об. %, редко 10 об. %). Мощность средней толщи 350 м.

*Верхняя толща* (V<sub>2</sub>bs<sub>3</sub>) мощностью 200 м представлена неравномерным чередованием алевролитов (преобладают), песчаников и аргиллитов, по составу, структурно-текстурным особенностям и внешнему облику близких к подстилающим породам.

Возраст басинской свиты надежно определен в последние годы U-Pb методом (SHRIMP-II) по циркону из туфов в двух точках: 1)  $573 \pm 2$  млн лет (Разумовский и др., 2020) и  $573 \pm 2$  млн лет (Рязанцев и др., 2022) в выемке по “новой” автодороге с. Макарово – с. Кулгунино (см. рис. 1, точки 3 и 4); 2)  $577 \pm 7$  млн лет (Рязанцев и др., 2022) на левобережье р. Зилим восточнее с. Толпарово (см. рис. 1, точка 2). Эти датировки отвечают не только времени формирования басинской свиты, но и проявлению тектономагматических процессов.

Для уточнения информации о возрасте размывавшихся пород и местоположении питающих провинций вендского бассейна с помощью U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датирования цирконовой кластики мы отобрали из коллекции В.И. Козлова две пробы песчаника басинской свиты в опорном разрезе по руч. Кукраук (см. рис. 1а, точка 3).

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

При определении источников сноса обломочно-го материала используются различные (петрографические, минералогические, литогеохимические и др.) методы изучения отложений, позволяющие реконструировать состав пород области сноса (петрофонд). Достаточно просто этот вопрос решается исходя из литолого-петрографического состава галек конгломератов и обломков пород в песчаниках (Козлов, 1982; Беккер, 1968, 1988; Сергеева, 1986). Однако литолого-петрографический состав псаммитового материала не дает ответа на вопрос о возрасте размываемых пород, поэтому в геоло-

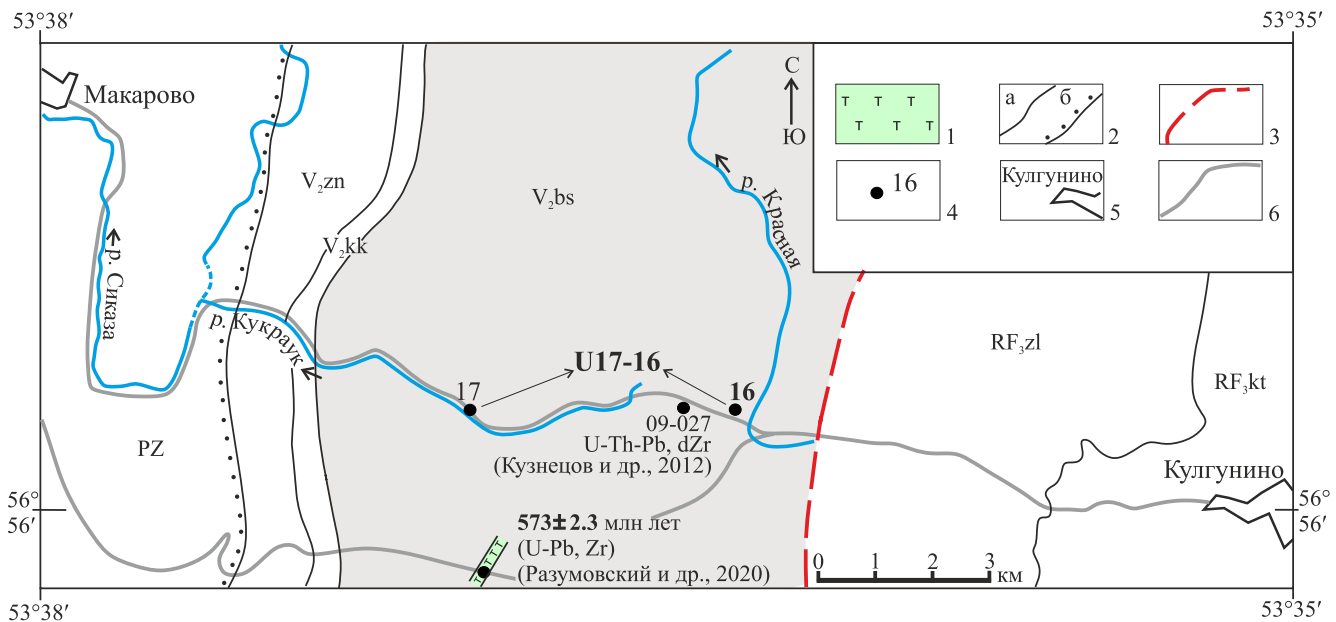
гической практике все чаще используется U-Th-Pb (LA-ICP-MS) метод датирования детритовых цирконов. Несмотря на широкий спектр датировок, этот метод позволяет ограничить нижний возрастной предел осадочных пород, а также сделать предположение о возрасте возможных источников цирконовой кластики для осадочных образований.

Из двух крупно-объемных проб (№ 17 и 16) песчаников басинской свиты (коллекция В.И. Козлова, ИГ УФИЦ РАН, г. Уфа) выделены цирконы (рис. 2). Проба № 17 (N 53° 59'53.53" и E 56° 72'14.47") отображена на правом берегу руч. Кукраук в 5.4 км от его устья, проба №16 (N 53° 59'31.79" и E 56° 79'50.76") – в 150 м от моста через р. Красная по “старой” автодороге с. Макарово – с. Кулгунино (см. рис. 2).

Пробы измельчены до обломков <0.3 мм, отмыты в проточной воде до серого шлиха. Далее разделение минералов по удельному весу в тяжелой жидкости (бромформ), магнитная и электромагнитная сепарации проведены по общепринятой методике (Кухаренко, 1961; Ляхович, 1981). Монофракция цирконов отбиралась визуально под бинокулярным микроскопом МБС-2. Для проведения U-Th-Pb геохронологических исследований цирконы проб № 17 и 16 объединены в одну пробу U17-16, но различные по окраске цирконы составляли в ней отдельные монофракции.

Среди выделенных зерен циркона в басинской свите присутствуют бледно-розовые (около 50%), розовые (около 30%) и почти бесцветные (около 20%) разновидности. Кроме того, отмечаются редкие зерна темно-розовых, малиново-красных и молочно-белых (малаконы) цирконов. Это распределение показывает, что для отложений ашинской серии западного крыла Башкирского мегантиклинория типоморфными являются бледно-розовые цирконы (Козлов, 1982; Сергеева, 2014).

При минералогических исследованиях шлихов одним из характерных коррелятивных признаков циркона в терригенных породах является его окраска. Анализируя разные по цвету зерна, авторы предполагали получить информацию о связи между возрастом и окраской цирконов. По данным спектроскопических исследований установлена зависимость между прозрачностью/цветом и микродефектностью кристаллической решетки, а также составом и содержанием изоморфных при-



**Рис. 2.** Схематическая геологическая карта бассейна руч. Кукраук с точками отбора проб на детритовый циркон (dZr) из песчаников (U17-16) басинской свиты.

1 – туф; 2 – геологические границы: согласные (а) и несогласные (б); 3 – тектонические контакты; 4 – местоположение проб; 5 – населенные пункты; 6 – автодороги. Стратиграфические подразделения: RF<sub>3</sub> – верхний рифей, V<sub>2</sub> – верхний венд, PZ – палеозой. Свиты: zl – зильмердакская, kt – катавская, bs – басинская, kk – кукараукская, zn – зиганская. Обломочный циркон (dZr) из песчаников: пр. 17 и 16 – коллекция В.И. Козлова, проба 09-027 – данные (Кузнецов и др., 2012). Магматогенный циркон (Zr) из туфов (Разумовский и др., 2020).

**Fig. 2.** Schematic geological map of the r. Kukrauk basin with sampling points for detrital zircon (dZr) from sandstones (U17-16) of the Basu Formation.

1 – tuff; 2 – geological boundaries: conformable (a) and unconformable (b); 3 – tectonic contacts; 4 – sample locations; 5 – settlements; 6 – highways. Stratigraphic units: RF<sub>3</sub> – Upper Riphean, V<sub>2</sub> – Upper Vendian, PZ – Paleozoic. Suites: zl – Zilmerdak, kt – Katav, bs – Basu, kk – Kukarauk, zn – Zigan.

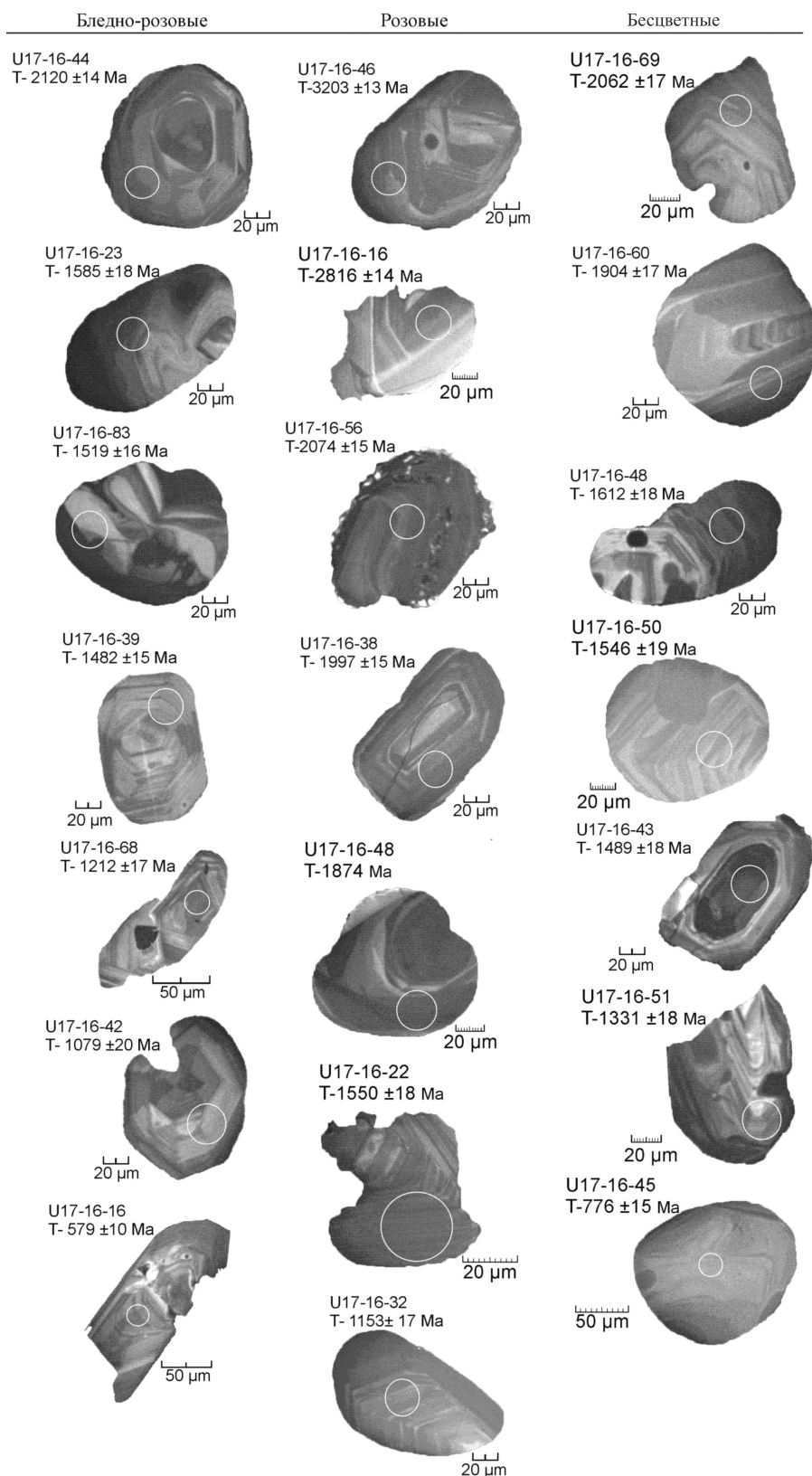
Detrital zircon (dZr) from sandstones: samples 17 and 16 – collection of V.I. Kozlova, sample 09-027 – data (Kuznetsov et al., 2012). Magmatogene zircon (Zr) from tuffs (Razumovskii et al., 2020).

месей (Краснобаев и др., 1981; Nicholas, 1967; Stiebler et al., 1992; Cappelletti et al., 2005). В частности, максимальное содержание радиоактивных элементов (Th и U) установлено в цирконах темно-розовой, малиново-красной и розовой окраски (Вотяков и др., 1985; Краснобаев и др., 1988).

Детритовые цирконы из песчаников басинской свиты представлены хорошо окатанными зернами округлой, эллипсоидальной и неправильной формы, отмечаются кристаллы цирконового типа. Размеры зерен варьируются от 0.07×0.07 до 0.25×0.35 мм. По результатам электронной микроскопии в режиме вторичных электронов и катодolumинесценции в цирконах можно наблюдать ядра обычно округлой формы, реже призматического очертания, последние иногда сохраняют следы зональности или трещиноватости (рис. 3). Размеры ядер в цирконах значительно варьируются: они могут превышать размеры оболочки и наоборот.

В цирконах распространены газово-жидкие и минеральные включения, среди которых можно выделить первичные и вторичные, последние приурочены к трещинкам или границе раздела ядро-оболочка и проявляются в виде точечных обособлений. Формы выделения и ориентировка включений в цирконах весьма разнообразны. Преобладающим является игольчатый тип включений (вытянутые каналы, иглообразные и нитевидные обособления). Включения могут быть сосредоточены в центральной или периферийной части зерна, а также располагаться асимметрично. Нередко в цирконах можно наблюдать “зонарное строение”, обусловленное чередованием двупреломляющих и изотропных зон. Зонарное строение кристаллов особенно характерно для гипабиссальных гранитоидов (Краснобаев, 1986; Hoskin, Schaltegger, 2003; Corfu et al., 2003; Rubatto, 2017), что свидетельствует об источнике подобных цирконов для песчаников басинской свиты.





**Рис. 3.** Микроморфология и внутреннее строение кристаллов циркона.

Снимки получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 в режиме вторичных электронов и катодолуминесценции. Кругами обозначены точки, где проводились U-Th-Pb измерения. Цифры после номера пр. U17-16-44 – номер анализа. T - 2120 ± 14 Ma – U-Th-Pb конкордантный возраст, млн лет.



**Fig. 3.** Micromorphology and internal structure of zircon crystals.

The images were obtained by scanning electron microscope TESCAN VEGA3 in secondary electron and cathodoluminescence mode. Points of U-Th-Pb dating are shown by circles. The numbers after the sample number U17-16-44 are the analysis number.  $T-2120 \pm 14$  Ma – U-Th-Pb concordant age.

### U-Th-Pb (LA-ICP-MS) ИЗОТОПНЫЕ ДАННЫЕ

Цирконовые навески пр. U17-16, для которых проведены U-Th-Pb изотопно-геохронологические исследования, включали три типа детритовых цирконов по окраске: бледно-розовые (преобладают), розовые и практически бесцветные зерна. Разделение цирконов проводилось визуально под бинокулярным микроскопом.

**Методика.** Изотопное U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датирование цирконов выполнено в ИГГД РАН на ICP MS ELEMENT XR, оснащенный системой лазерной абляции NWR-213, по методике, описанной в работе (Ковач и др., 2018). В целях контроля качества данных использованы стандартные цирконы Harvard 91500 и Plešovice, для которых получены конкордантные значения возраста  $1071 \pm 10$  и  $329 \pm 8$  млн лет. U-Th-Pb изотопные отношения рассчитаны в программе GLITTER 4.0 GEMOC (Van Achterbergh et al., 2001). Поправки на обычный свинец введены с помощью программы ComPb (Anderson, 2002). Расчет конкордантных возрастов (Concordia Ages) выполнен в программе IsoplotR (Vermeesch, 2018). Только конкордантные оценки (степень дискордантности  $<5\%$ ) возраста приняты во внимание при построении графиков относительной плотности вероятности и расчете максимумов возрастов (PeakAges) (Gehrels, 2012, 2014, Spencer et al., 2016).

Цирконовые монофракции пр. U17-16 исследованы методами сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 в режиме вторичных электронов и катодолуминесценции. Все три типа цирконов по окраске имеют близкие черты внутреннего строения зерен (см. рис. 3), в большинстве которых можно наблюдать тонкую осцилляторную зональность и хорошо проявленную секториальность, а также включения и ядра различной конфигурации.

Из пр. U17-16 проанализировано 179 зерен циркона и получено 166 конкордантных оценок возраста. Результаты U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датирования детритового циркона приведены в табл. 1.

Возрасты детритовых цирконов (см. табл. 1, 2) находятся преимущественно во временных интервалах 996–1029, 1079–1110, 1152–1191, 1200–1234, 1250–1324, 1331–1370, 1416–1438, 1447–1557, 1573–1666, 1756–1806, 1824–1874, 1889–1979, 1987–2015, 2022–2074 и 2661–2729 млн лет. Отдельные зерна имеют конкордантные возрасты 579, 776, 2120, 2142, 2148, 2190, 2763, 2804, 2816, 2874, 2889, 2957, 3014 и 3203 млн лет.

На рис. 4а приведены графики относительной плотности вероятности распределения возрастов как для пробы в целом, так и для каждой разновидности циркона (бледно-розовые, розовые и бесцветные).

На кривой относительной вероятности возрастов получены пики около 1002 ( $n = 3$ ), 1084 ( $n = 3$ ), 1163 (3), 1212 ( $n = 12$ ), 1318 ( $n = 3$ ), 1504 ( $n = 56$ ), 1602 ( $n = 8$ ), 1788 ( $n = 9$ ), 1865 ( $n = 5$ ), 1930 ( $n = 7$ ), 1995 ( $n = 7$ ), 2032 ( $n = 12$ ), и 2695 ( $n = 5$ ) млн лет (см. рис. 4а, табл. 2).

Ранее в этом же разрезе получены U-Pb-изотопные датировки (LA-ICP-MS) детритового циркона из песчаников басинской (проба 09-027) и куккарукской (проба 09-041) свит (Кузнецов и др., 2012). Из обеих проб датировано по 80 зерен и только 78 анализов из одной и 57 из другой с достаточной (10%-й) степенью дискордантности приняты к рассмотрению. Возрастные характеристики детритовых цирконов из пр. 09-027 басинской свиты лежат в достаточно близких пределах от 755 до 2869 млн лет. Однако в новой пробе U17-16, где проанализировано в два раза большее количество зерен циркона (166 конкордантных значений возраста), временной диапазон источников сноса обломочного материала оказался значительно шире: в пробе присутствуют зерна с архейскими датировками древнее 2900 млн лет и одно молодое зерно с позднеландским возрастом – 579 млн лет (см. табл. 1).

### ИСТОЧНИКИ ЦИРКОНОВОЙ КЛАСТИКИ

Первичным источником цирконовой кластики в основном являются магматические породы, в которых, собственно, и образуются цирконы. В качестве источников первичной цирконовой кластики для отложений басинской свиты могут рассматриваться цирконы из рифейских магматических пород (см. рис. 4б), надежно датированных по циркону и бадделейту. На современной поверхности денудации эти магматические образования представлены интрузивными массивами (Бердяушским – 1410–1360 млн лет (Краснобаев и др., 2011; Ронкин и др., 2005), Ахмеровским –  $(1413 \pm 46)$ – $(1381 \pm 23)$  млн лет (Краснобаев и др., 2008)) и вулканогенными комплексами (навышским трахибазальтовым – 1752 млн лет, машакским риолит-базальтовым – 1350–1386 млн лет и игонинским метабазальтовым – 707–732 млн лет). Важным источником цирконовой кластики для басинских осадков также могли послужить метаморфические породы Тараташского метаморфического комплекса архей-

**Таблица 1.** Результаты изотопного U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датирования зерен детритового циркона из песчаников басинской свиты верхнего венда (пр. U17-16, типы циркона по окраске: U17-16-1 – бледно-розовые, U17-16-2 – розовые, U17-16-3 – бесцветные)

**Table 1.** Results of U-Th-Pb isotope (LA-ICP-MS) dating of detrital zircon grains from sandstones of the Basu Formation of Upper Vendian (sample U17-16, types of zircon by color: U17-16-1 – light pink, U17-16-2 – pink, U17-16-3 – colorless)

№ п. п.	Точка анализа	U/Th	Измеренные отношения (с коррекцией на обычный свинец)				Возраст, млн лет (с коррекцией на обычный свинец)				CA	1σ
			<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ
1	U17-16-1-01	1.70	0.19241	0.00168	14.18013	0.27885	0.53451	0.01034	2763	14	2760	43
2	U17-16-1-02	0.87	0.09424	0.00084	3.43805	0.06958	0.26461	0.00513	1513	16	1513	26
3	U17-16-1-03	0.59	0.09519	0.00084	3.51302	0.06983	0.26766	0.00517	1532	16	1529	26
4	U17-16-1-04	2.76	0.12734	0.00110	6.61618	0.12929	0.37683	0.00724	2062	15	2061	34
5	U17-16-1-05	1.82	0.12405	0.00104	6.26629	0.11782	0.36636	0.00686	2015	14	2012	32
6	U17-16-1-06	3.80	0.12569	0.00105	6.43806	0.12072	0.37150	0.00695	2039	14	2036	33
7	U17-16-1-08	6.27	0.08011	0.00068	2.25991	0.04288	0.20460	0.00383	1200	16	1200	20
8	U17-16-1-09	1.23	0.18331	0.00154	13.04284	0.24457	0.51604	0.00966	2683	13	2682	41
9	U17-16-1-10	1.79	0.09057	0.00077	3.12311	0.05941	0.25009	0.00469	1438	15	1439	24
10	U17-16-1-11	0.67	0.09926	0.00084	3.87739	0.07374	0.28332	0.00531	1610	15	1608	27
11	U17-16-1-12	3.13	0.08152	0.00068	2.37636	0.04470	0.21143	0.00395	1234	16	1236	21
12	U17-16-1-13	3.34	0.10896	0.00091	4.78174	0.08999	0.31830	0.00595	1782	15	1781	29
13	U17-16-1-15	3.48	0.10945	0.00092	4.82892	0.09084	0.32000	0.00598	1790	15	1790	29
14	U17-16-1-16	1.78	0.05932	0.00050	0.76787	0.01467	0.09389	0.00176	579	18	579	10
15	U17-16-1-17	2.15	0.07354	0.00067	1.75880	0.03678	0.17347	0.00330	1029	18	1031	18
16	U17-16-1-18	3.29	0.18574	0.00156	13.33812	0.25228	0.52084	0.00975	2705	13	2703	41
17	U17-16-1-19	4.17	0.08488	0.00070	2.64591	0.04908	0.22608	0.00416	1313	15	1314	22
18	U17-16-1-20	3.48	0.09364	0.00077	3.38327	0.06250	0.26203	0.00482	1501	15	1500	25
19	U17-16-1-21	2.52	0.07974	0.00066	2.22896	0.04140	0.20274	0.00373	1191	16	1190	20
20	U17-16-1-22	1.26	0.12451	0.00103	6.32309	0.11712	0.36831	0.00678	2022	14	2021	32
21	U17-16-1-23	1.59	0.09795	0.00098	3.76318	0.08555	0.27864	0.00542	1585	18	1585	27
22	U17-16-1-25	1.51	0.09295	0.00078	3.32248	0.06300	0.25925	0.00479	1487	15	1486	25
23	U17-16-1-26	0.62	0.09646	0.00082	3.62567	0.07024	0.27261	0.00507	1557	15	1554	26
24	U17-16-1-27	2.88	0.09331	0.00077	3.35753	0.06175	0.26099	0.00479	1494	15	1495	24
25	U17-16-1-28	2.39	0.09246	0.00077	3.28321	0.06198	0.25756	0.00476	1477	15	1477	24
26	U17-16-1-29	1.29	0.09242	0.00076	3.27855	0.06068	0.25728	0.00473	1476	15	1476	24
27	U17-16-1-30	5.27	0.08138	0.00067	2.36072	0.04371	0.21039	0.00387	1231	16	1231	21
28	U17-16-1-31	3.52	0.09032	0.00074	3.09803	0.05699	0.24876	0.00457	1432	15	1432	24
29	U17-16-1-33	1.09	0.09610	0.00080	3.59358	0.06744	0.27123	0.00493	1550	15	1547	25
30	U17-16-1-35	3.29	0.11821	0.00096	5.68400	0.10438	0.34875	0.00631	1929	14	1929	30

Таблица 1. Продолжение  
Table 1. Continuation

№ п. п.	Точка анализа	U/Th	Измеренные отношения (с коррекцией на обычный свинец)						Возраст, млн лет (с коррекцией на обычный свинец)						CA	1σ
			<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ		
31	U17-16-1-36	1.84	0.09463	0.00078	3.47386	0.06486	0.26624	0.00484	1521	15	1521	15	1522	25	1521	15
32	U17-16-1-37	3.23	0.07540	0.00068	1.89807	0.03904	0.18257	0.00337	1079	17	1080	14	1081	18	1079	17
33	U17-16-1-38	0.73	0.11462	0.00095	5.33370	0.09979	0.3375	0.00614	1874	14	1874	16	1875	30	1874	14
34	U17-16-1-39	2.57	0.09272	0.00076	3.30387	0.06165	0.25846	0.00469	1482	15	1482	15	1482	24	1482	15
35	U17-16-1-40	3.00	0.20593	0.00169	15.92933	0.29520	0.56104	0.01023	2874	13	2873	18	2871	42	2874	13
36	U17-16-1-41	3.52	0.08095	0.00067	2.32723	0.04336	0.2085	0.00378	1220	16	1221	13	1221	20	1220	16
37	U17-16-1-42	5.38	0.07540	0.00079	1.88336	0.04434	0.18117	0.00346	1079	20	1075	16	1073	19	1079	20
38	U17-16-1-43	3.85	0.07960	0.00066	2.22264	0.04151	0.20251	0.00367	1187	16	1188	13	1189	20	1187	16
39	U17-16-1-44	2.23	0.13165	0.00108	7.07639	0.13044	0.38986	0.00707	2120	14	2121	16	2122	33	2120	14
40	U17-16-1-46	0.71	0.09153	0.00085	3.20112	0.06780	0.25364	0.00501	1458	17	1457	16	1457	26	1458	17
41	U17-16-1-47	1.79	0.08055	0.00072	2.29504	0.04657	0.20664	0.00404	1210	17	1211	14	1211	22	1210	17
42	U17-16-1-48	2.27	0.09800	0.00086	3.76712	0.07410	0.27880	0.00542	1586	16	1586	16	1585	27	1586	16
43	U17-16-1-49	2.33	0.09885	0.00087	3.84399	0.07579	0.28203	0.00549	1603	16	1602	16	1602	28	1603	16
44	U17-16-1-50	1.28	0.09431	0.00084	3.44091	0.06908	0.26461	0.00517	1514	16	1514	16	1513	26	1514	16
45	U17-16-1-51	1.75	0.13702	0.00120	7.63405	0.15061	0.40408	0.00787	2190	15	2189	18	2188	36	2190	15
46	U17-16-1-54	1.65	0.11337	0.00099	5.20921	0.10237	0.33324	0.00648	1854	15	1854	17	1854	31	1854	15
47	U17-16-1-55	0.51	0.11347	0.00100	5.22423	0.10418	0.33392	0.00652	1856	15	1857	17	1857	32	1856	15
48	U17-16-1-56	0.87	0.09292	0.00089	3.31912	0.07306	0.25905	0.00517	1486	17	1486	17	1485	26	1486	17
49	U17-16-1-57	2.09	0.10837	0.00095	4.73211	0.09327	0.31669	0.00616	1772	15	1773	17	1774	30	1772	15
50	U17-16-1-58	1.54	0.12123	0.00106	5.98414	0.11753	0.35800	0.00696	1974	15	1974	17	1973	33	1974	15
51	U17-16-1-59	2.16	0.07656	0.00068	1.98513	0.04010	0.18805	0.00369	1110	17	1110	14	1111	20	1110	17
52	U17-16-1-60	2.19	0.09416	0.00083	3.42794	0.06789	0.26403	0.00517	1511	16	1511	16	1510	26	1511	16
53	U17-16-1-61	2.20	0.12206	0.00107	6.07626	0.11895	0.36106	0.00705	1987	15	1987	17	1987	33	1987	15
54	U17-16-1-62	4.07	0.08096	0.00071	2.32298	0.04561	0.20811	0.00406	1220	17	1219	14	1219	22	1220	17
55	U17-16-1-63	2.38	0.10895	0.00097	4.77670	0.09626	0.31799	0.00625	1782	16	1781	17	1780	31	1782	16
56	U17-16-1-64	2.51	0.12530	0.00110	6.40789	0.12659	0.37091	0.00726	2033	15	2033	17	2034	34	2033	15
57	U17-16-1-65	5.23	0.08455	0.00075	2.61894	0.05218	0.22465	0.00440	1305	16	1306	15	1306	23	1305	16
58	U17-16-1-66	1.52	0.08048	0.00072	2.27580	0.04612	0.20509	0.00403	1209	17	1205	14	1203	22	1209	17
59	U17-16-1-68	4.08	0.08063	0.00071	2.30194	0.04546	0.20706	0.00405	1212	17	1213	14	1213	22	1212	17
60	U17-16-1-69	1.72	0.08957	0.00084	2.99277	0.06400	0.24235	0.00482	1416	17	1406	16	1399	25	1416	17
61	U17-16-1-70	1.04	0.09474	0.00084	3.47973	0.07022	0.2664	0.00523	1523	16	1523	16	1523	27	1523	16
62	U17-16-1-71	1.39	0.18437	0.00160	13.17114	0.25646	0.51814	0.00997	2693	14	2692	18	2691	42	2693	14
63	U17-16-1-72	2.65	0.08671	0.00076	2.79871	0.05510	0.23410	0.00451	1354	16	1355	15	1356	24	1354	16
64	U17-16-1-73	1.20	0.09587	0.00083	3.58180	0.07004	0.27098	0.00522	1545	16	1546	16	1546	26	1545	16
65	U17-16-1-74	4.31	0.08615	0.00075	2.75019	0.05388	0.23153	0.00446	1342	16	1342	15	1343	23	1342	16

Таблица 1. Продолжение  
 Table 1. Continuation

№ п. п.	Точка анализа	U/Th	Измеренные отношения (с коррекцией на обычный свинец)						Возраст, млн лет. (с коррекцией на обычный свинец)						СА	1σ
			<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ		
66	U17-16-1-75	3.16	0.09244	0.00083	3.27707	0.06665	0.25710	0.00500	1476	16	1476	16	1475	26	1476	16
67	U17-16-1-76	3.49	0.09986	0.00089	3.94468	0.07977	0.28649	0.00557	1621	16	1623	16	1624	28	1621	16
68	U17-16-1-77	3.43	0.12623	0.00111	6.49433	0.12908	0.37315	0.00723	2046	15	2045	17	2044	34	2046	15
69	U17-16-1-78	1.64	0.09584	0.00089	3.58007	0.07600	0.27093	0.00533	1545	17	1545	17	1546	27	1545	17
70	U17-16-1-79	3.42	0.10888	0.00098	4.76491	0.09769	0.31741	0.00620	1781	16	1779	17	1777	30	1781	16
71	U17-16-1-80	3.74	0.09447	0.00084	3.45909	0.06954	0.26558	0.00515	1518	16	1518	16	1518	26	1518	16
72	U17-16-1-82	1.32	0.09214	0.00085	3.26346	0.06900	0.25687	0.00504	1470	17	1472	16	1474	26	1470	17
73	U17-16-1-83	1.74	0.09454	0.00084	3.45627	0.06929	0.26514	0.00514	1519	16	1517	16	1516	26	1519	16
74	U17-16-1-84	2.54	0.09516	0.00083	3.52160	0.06922	0.26840	0.00519	1531	16	1532	16	1533	26	1531	16
75	U17-16-1-85	1.06	0.12156	0.00108	6.00705	0.12111	0.35842	0.00699	1979	15	1977	18	1975	33	1979	15
76	U17-16-1-86	2.97	0.07236	0.00064	1.66735	0.03344	0.16712	0.00324	996	18	996	13	996	18	996	18
77	U17-16-1-87	3.61	0.08398	0.00073	2.57363	0.05066	0.22225	0.00429	1292	17	1293	14	1294	23	1292	17
78	U17-16-1-88	1.08	0.09543	0.00087	3.53914	0.07404	0.26899	0.00527	1537	17	1536	17	1536	27	1537	17
79	U17-16-1-89	4.28	0.07249	0.00064	1.67505	0.03336	0.16759	0.00324	1000	17	999	13	999	18	999	18
80	U17-16-1-90	2.28	0.18389	0.00160	13.11849	0.25609	0.51740	0.00997	2688	14	2688	18	2688	42	2688	14
81	U17-16-1-91	0.74	0.09160	0.00080	3.20645	0.06313	0.25387	0.00489	1459	16	1459	15	1458	25	1459	16
82	U17-16-1-92	3.07	0.10967	0.00095	4.85124	0.09530	0.32083	0.00618	1794	15	1794	17	1794	30	1794	15
83	U17-16-1-93	2.42	0.09495	0.00084	3.50875	0.06994	0.26801	0.00518	1527	16	1529	16	1531	26	1527	16
84	U17-16-1-94	2.12	0.09188	0.00084	3.23216	0.06781	0.25514	0.00499	1465	17	1465	16	1465	26	1465	17
85	U17-16-1-95	2.77	0.09729	0.00085	3.71022	0.07324	0.27658	0.00533	1573	16	1574	16	1574	27	1573	16
86	U17-16-2-01	3.30	0.00086	3.60553	0.07205	0.27187	0.00540	0.09618	1551	16	1551	16	1550	27	1551	16
87	U17-16-2-02	2.56	0.00111	6.18411	0.12574	0.36458	0.00727	0.12302	2000	15	2002	18	2004	34	2000	15
88	U17-16-2-03	4.24	0.00073	2.42979	0.04859	0.21445	0.00425	0.08217	1250	17	1251	14	1252	23	1250	17
89	U17-16-2-04	1.99	0.00112	6.44203	0.12899	0.37162	0.00735	0.12572	2039	15	2038	18	2037	35	2039	15
90	U17-16-2-05	3.20	0.00186	16.22346	0.32698	0.56598	0.01125	0.20788	2889	14	2890	19	2891	46	2889	14
91	U17-16-2-06	2.14	0.00111	6.42858	0.12845	0.37147	0.00732	0.12551	2036	15	2036	18	2036	34	2036	15
92	U17-16-2-07	4.69	0.00118	7.29695	0.14528	0.39552	0.00777	0.13380	2148	15	2148	18	2148	36	2148	15
93	U17-16-2-08	1.23	0.00191	17.40353	0.34361	0.58234	0.01139	0.21674	2957	14	2957	19	2958	46	2957	14
94	U17-16-2-09	5.66	0.00077	2.84378	0.05641	0.23625	0.00462	0.08730	1367	16	1367	15	1367	24	1367	16
95	U17-16-2-10	4.74	0.00130	2.27081	0.07496	0.20528	0.00457	0.08023	1203	31	1203	23	1204	24	1203	31
96	U17-16-2-11	3.87	0.00079	3.10589	0.06150	0.24906	0.00485	0.09044	1435	16	1434	15	1434	25	1435	16
97	U17-16-2-12	1.26	0.00088	4.05343	0.07990	0.29082	0.00564	0.10108	1644	16	1645	16	1646	28	1644	16
98	U17-16-2-13	3.63	0.00070	2.20003	0.04381	0.20092	0.00386	0.07942	1183	17	1181	14	1180	21	1183	17
99	U17-16-2-14	2.53	0.00195	18.47768	0.36011	0.59667	0.01150	0.22461	3014	13	3015	19	3016	46	3014	13
100	U17-16-2-15	3.24	0.00082	3.45553	0.06747	0.26544	0.00509	0.09442	1517	16	1517	15	1518	26	1517	16

Таблица 1. Продолжение  
Table 1. Continuation

№ п. п.	Точка анализа	U/Th	Измеренные отношения (с коррекцией на обычный свинец)						Возраст, млн лет (с коррекцией на обычный свинец)						CA	1σ
			<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ		
101	U17-16-2-16	1.53	0.00171	15.03036	0.29077	0.54841	0.01052	0.19878	2816	14	2817	18	2819	44	2816	14
102	U17-16-2-17	1.24	0.00106	6.13741	0.11877	0.36286	0.00695	0.12267	1995	15	1996	17	1996	33	1995	15
103	U17-16-2-19	1.82	0.00156	12.73918	0.24685	0.51089	0.00981	0.18085	2661	14	2661	18	2660	42	2661	14
104	U17-16-2-20	3.76	0.00071	2.11203	0.04391	0.19571	0.00380	0.07827	1154	18	1153	14	1152	20	1154	18
105	U17-16-2-21	2.17	0.00074	2.31430	0.04834	0.20784	0.00405	0.08076	1216	17	1217	15	1217	22	1216	17
106	U17-16-2-22	1.63	0.00094	3.59668	0.08099	0.27144	0.00542	0.09610	1550	18	1549	18	1548	27	1550	18
107	U17-16-2-23	9.07	0.00089	4.16084	0.08142	0.29496	0.00568	0.10231	1666	16	1666	16	1666	28	1666	16
108	U17-16-2-24	0.91	0.00106	6.09092	0.11957	0.36133	0.00697	0.12226	1989	15	1989	17	1988	33	1989	15
109	U17-16-2-25	1.81	0.00104	5.42585	0.11012	0.34049	0.00671	0.11558	1889	16	1889	17	1889	32	1889	16
110	U17-16-2-27	0.79	0.00106	5.72577	0.11568	0.35051	0.00688	0.11849	1934	16	1935	17	1937	33	1934	16
111	U17-16-2-28	2.28	0.00112	6.65635	0.13166	0.37788	0.00737	0.12777	2068	15	2067	17	2066	34	2068	15
112	U17-16-2-29	2.32	0.00086	3.52139	0.07187	0.26817	0.00526	0.09524	1533	16	1532	16	1532	27	1533	16
113	U17-16-2-30	2.97	0.00112	6.68947	0.13178	0.37890	0.00736	0.12806	2072	15	2071	17	2071	34	2072	15
114	U17-16-2-31	1.81	0.00099	5.03897	0.10150	0.32777	0.00640	0.11151	1824	16	1826	17	1828	31	1824	16
115	U17-16-2-32	3.03	0.00069	2.11428	0.04171	0.19597	0.00380	0.07826	1153	17	1153	14	1154	20	1153	17
116	U17-16-2-33	5.50	0.00116	7.24931	0.14210	0.39451	0.00763	0.13328	2142	15	2143	17	2144	35	2142	15
117	U17-16-2-34	2.55	0.00110	6.15238	0.12445	0.36323	0.00709	0.12285	1998	15	1998	18	1997	34	1998	15
118	U17-16-2-35	2.79	0.00083	3.57915	0.06979	0.27050	0.00521	0.09597	1547	16	1545	15	1543	26	1547	16
119	U17-16-2-37	1.30	0.00099	4.85935	0.09953	0.32142	0.00634	0.10965	1794	16	1795	17	1797	31	1794	16
120	U17-16-2-38	1.46	0.00109	6.14899	0.12273	0.36315	0.00711	0.12281	1997	15	1997	17	1997	34	1997	15
121	U17-16-2-41	3.55	0.00082	3.28289	0.06576	0.25748	0.00504	0.09247	1477	16	1477	16	1477	26	1477	16
122	U17-16-2-42	1.98	0.00077	2.85369	0.05635	0.23674	0.00462	0.08743	1370	16	1370	15	1370	24	1370	16
123	U17-16-2-43	3.39	0.00072	2.28118	0.04660	0.20584	0.00404	0.08038	1206	17	1206	14	1207	22	1206	17
124	U17-16-2-44	3.17	0.00073	2.49657	0.04975	0.21798	0.00426	0.08307	1271	17	1271	14	1271	23	1271	17
125	U17-16-2-45	0.98	0.00104	5.72392	0.11306	0.35027	0.00683	0.11852	1934	15	1935	17	1936	33	1934	15
126	U17-16-2-46	2.18	0.00222	22.46142	0.44352	0.64410	0.01255	0.25292	3203	13	3204	19	3205	49	3203	13
127	U17-16-2-47	1.50	0.00097	4.89881	0.09758	0.32246	0.00629	0.11018	1802	16	1802	17	1802	31	1802	16
128	U17-16-2-48	1.37	0.00101	5.34038	0.10614	0.33785	0.00659	0.11464	1874	15	1875	17	1876	32	1874	15
129	U17-16-2-49	4.20	0.00165	13.38945	0.26777	0.52213	0.01022	0.18599	2707	14	2708	19	2708	43	2707	14
130	U17-16-2-51	2.07	0.00110	6.31808	0.12639	0.36792	0.00721	0.12455	2022	15	2021	18	2020	34	2022	15
131	U17-16-2-53	3.24	0.00108	6.10698	0.12209	0.36207	0.00707	0.12233	1990	15	1991	17	1992	33	1990	15
132	U17-16-2-56	7.80	0.00112	6.69979	0.13230	0.37893	0.00735	0.12823	2074	15	2073	17	2071	34	2074	15
133	U17-16-2-57	5.08	0.00074	2.35426	0.04889	0.21020	0.00411	0.08123	1227	17	1229	15	1230	22	1227	17
134	U17-16-3-40	1.02	0.09279	0.00087	3.30855	0.06954	0.25862	0.00539	1484	18	1483	16	1483	28	1484	18
135	U17-16-3-41	0.57	0.09316	0.00089	3.33857	0.07201	0.25991	0.00545	1491	18	1490	17	1489	28	1491	18

Таблица 1. Окончание  
 Table 1. Ending

№ п. п.	Точка анализа	U/Th	Измеренные отношения (с коррекцией на обычный свинец)						Возраст, млн лет (с коррекцией на обычный свинец)						CA	1σ
			<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	±1σ	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	±1σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	±1σ		
136	U17-16-3-42	1.08	0.09164	0.00086	3.20912	0.06814	0.25397	0.00531	1460	18	1459	16	1459	27	1460	18
137	U17-16-3-43	1.05	0.09306	0.00090	3.34018	0.07299	0.26033	0.00547	1489	18	1490	17	1492	28	1489	18
138	U17-16-3-45	1.63	0.06505	0.00061	1.14749	0.02412	0.12794	0.00267	776	20	776	11	776	15	776	15
139	U17-16-3-46	1.66	0.09882	0.00093	3.85161	0.08105	0.28269	0.0059	1602	17	1604	17	1605	30	1602	17
140	U17-16-3-47	1.21	0.09392	0.00088	3.40382	0.07211	0.26285	0.00549	1507	18	1505	17	1504	28	1507	18
141	U17-16-3-48	0.90	0.09936	0.00097	3.90586	0.08668	0.28511	0.00603	1612	18	1615	18	1617	30	1612	18
142	U17-16-3-49	1.11	0.09371	0.00088	3.40005	0.07176	0.26314	0.00549	1502	18	1504	17	1506	28	1502	18
143	U17-16-3-50	0.90	0.09593	0.00096	3.58623	0.08226	0.27115	0.00578	1546	19	1546	18	1547	29	1546	19
144	U17-16-3-51	1.25	0.08569	0.00081	2.70969	0.05752	0.22935	0.00481	1331	18	1331	16	1331	25	1331	18
145	U17-16-3-52	2.97	0.19728	0.00185	14.80046	0.31179	0.54413	0.0114	2804	15	2802	20	2801	48	2804	15
146	U17-16-3-53	0.78	0.09416	0.00089	3.43333	0.07325	0.26445	0.00555	1511	18	1512	17	1513	28	1511	18
147	U17-16-3-54	0.78	0.09371	0.00089	3.39403	0.07255	0.26268	0.00551	1502	18	1503	17	1504	28	1502	18
148	U17-16-3-55	0.89	0.09363	0.00092	3.37928	0.07542	0.26176	0.00555	1501	19	1500	17	1499	28	1501	19
149	U17-16-3-56	1.47	0.18846	0.00177	13.68053	0.28791	0.5265	0.01103	2729	15	2728	20	2727	47	2729	15
150	U17-16-3-57	1.03	0.09177	0.00087	3.22662	0.06950	0.25501	0.00536	1463	18	1464	17	1464	28	1463	18
151	U17-16-3-58	1.17	0.09326	0.00090	3.35724	0.07305	0.26109	0.00550	1493	18	1494	17	1495	28	1493	18
152	U17-16-3-59	1.57	0.11042	0.00104	4.92770	0.10365	0.32368	0.00677	1806	17	1807	18	1808	33	1806	17
153	U17-16-3-60	1.40	0.11655	0.00111	5.52826	0.11914	0.34402	0.00725	1904	17	1905	19	1906	35	1904	17
154	U17-16-3-62	1.38	0.09403	0.00089	3.42309	0.07253	0.26403	0.00553	1509	18	1510	17	1510	28	1509	18
155	U17-16-3-63	0.57	0.09641	0.00099	3.62699	0.08497	0.27286	0.00585	1556	19	1555	19	1555	30	1556	19
156	U17-16-3-64	7.61	0.07906	0.00074	2.17721	0.04577	0.19974	0.00417	1174	19	1174	15	1174	22	1174	19
157	U17-16-3-65	1.22	0.09392	0.00088	3.39790	0.07124	0.2624	0.00548	1507	18	1504	16	1502	28	1507	18
158	U17-16-3-66	0.38	0.09213	0.00091	3.25619	0.07353	0.25635	0.00544	1470	19	1471	18	1471	28	1470	19
159	U17-16-3-67	3.96	0.11298	0.00106	5.16469	0.10822	0.33155	0.00693	1848	17	1847	18	1846	34	1848	17
160	U17-16-3-68	3.83	0.07821	0.00074	2.11029	0.04459	0.19569	0.00409	1152	19	1152	15	1152	22	1152	19
161	U17-16-3-69	2.61	0.12740	0.00119	6.61347	0.13879	0.37651	0.00787	2062	17	2061	19	2060	37	2062	17
162	U17-16-3-70	1.26	0.09104	0.00086	3.15638	0.06671	0.25145	0.00526	1447	18	1447	16	1446	27	1447	18
163	U17-16-3-71	4.26	0.08539	0.00080	2.68519	0.05607	0.22808	0.00476	1324	18	1324	15	1324	25	1324	18
164	U17-16-3-72	2.13	0.10739	0.00101	4.63638	0.09835	0.31313	0.00656	1756	17	1756	18	1756	32	1756	17
165	U17-16-3-73	0.80	0.09217	0.00087	3.25138	0.06881	0.25586	0.00535	1471	18	1470	16	1469	27	1471	18
166	U17-16-3-74	1.09	0.09362	0.00090	3.39096	0.07385	0.26269	0.00553	1500	18	1502	17	1504	28	1500	18

Примечание. CA – значение конкордантного возраста (Concordia Age).

Note. CA – concordant age value.

раннепротерозойского возраста: 1800.8–3500 млн лет (Синдерн и др., 2006; Ронкин и др., 2007; Краснобаев и др., 2019б). Однако нельзя исключить возможность влияния и более удаленных питающих провинций. Об этом свидетельствуют датировки циркона в интервалах 996–1029, 1079–1110, 1447–1557 и 1573–1666 млн лет (см. табл. 2), источник которых не выявлен среди пород местной питающей провинции или слабо проявлен. Источниками циркона с указанными возрастами могли быть магматические комплексы Свеко-Норвежского орогена северо-западной части Восточно-Европейской платформы. Источником детритового циркона архейского возраста, кроме пород тараташского комплекса, также могли быть кристаллические породы Волго-Уралии (Романюк и др., 2013; Маслов и др., 2018а).

Ранее уточнить состав и возраст источников кластики для куккараукской свиты и местоположение области сноса позволила SHRIMP-датировка  $713.6 \pm 6.1$  млн лет (Краснобаев и др., 2019а) по циркону из гранитной гальки куккараукских конгломератов в разрезе по руч. Агарды, правому притоку р. Инзер (см. рис. 1, точка 1), свидетельствующая о том, что в вендское время в области сноса происходил размыв гранитоидных пород, близких по возрасту к гранитам Мазаринского массива (710–740

млн лет (Краснобаев и др., 2012)) и Барангуловского габбро-гранитного комплекса ( $725 \pm 5$  млн лет (Краснобаев и др., 2007)), расположенных в северной части зоны Уралтау (см. рис. 1, точка 5) и восточнее (в современных координатах) конгломератов куккараукской свиты с датированным цирконом из гранитной гальки (Сергеева и др., 2019).

Две трети полученных U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датировок детритовых цирконов из песчаников басинской свиты (пр. U17-16) образуют несколько популяций в возрастных границах (1416–1666 млн лет (70 зерен) и 1070–1370 млн лет (33 зерна)), включающих вещественно-структурные комплексы нижнего и среднего рифея соответственно. Треть полученных датировок (2661–3203 млн лет (15 зерен) и 1756–2190 млн лет (47 зерен)) имеют архейский и раннепротерозойский возраст (см. табл. 2).

Интересно отметить тот факт, что среди розовых зерен преобладает популяция циркона архейского и раннепротерозойского возраста (46%) в отличие от бледно-розовых (21%) и бесцветными (12%) разновидностей. Бесцветные зерна циркона имеют преимущественно раннерифейский возраст (64%), а бледно-розовые зерна – ранне- и среднерифейский (71%).

Таким образом, значительная часть U-Th-Pb датировок цирконов из песчаников басинской свиты

**Таблица 2.** Результаты датирования детритовых цирконов из песчаников басинской свиты (пр. U17-16)

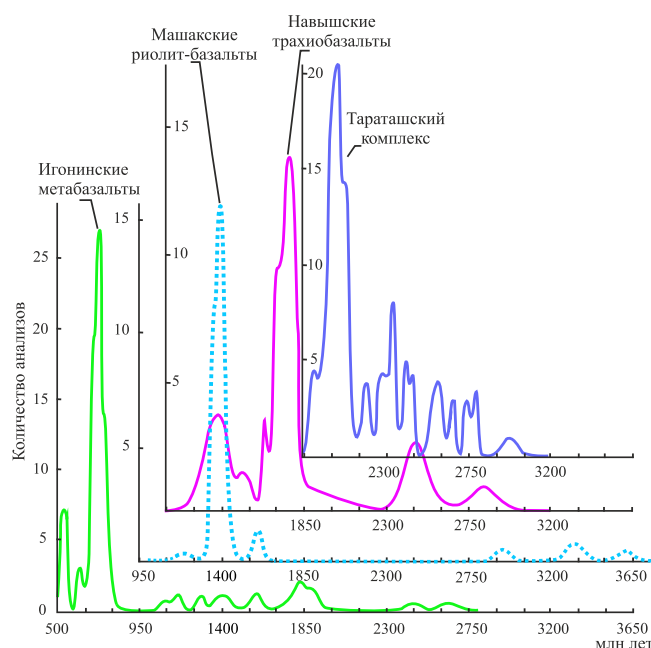
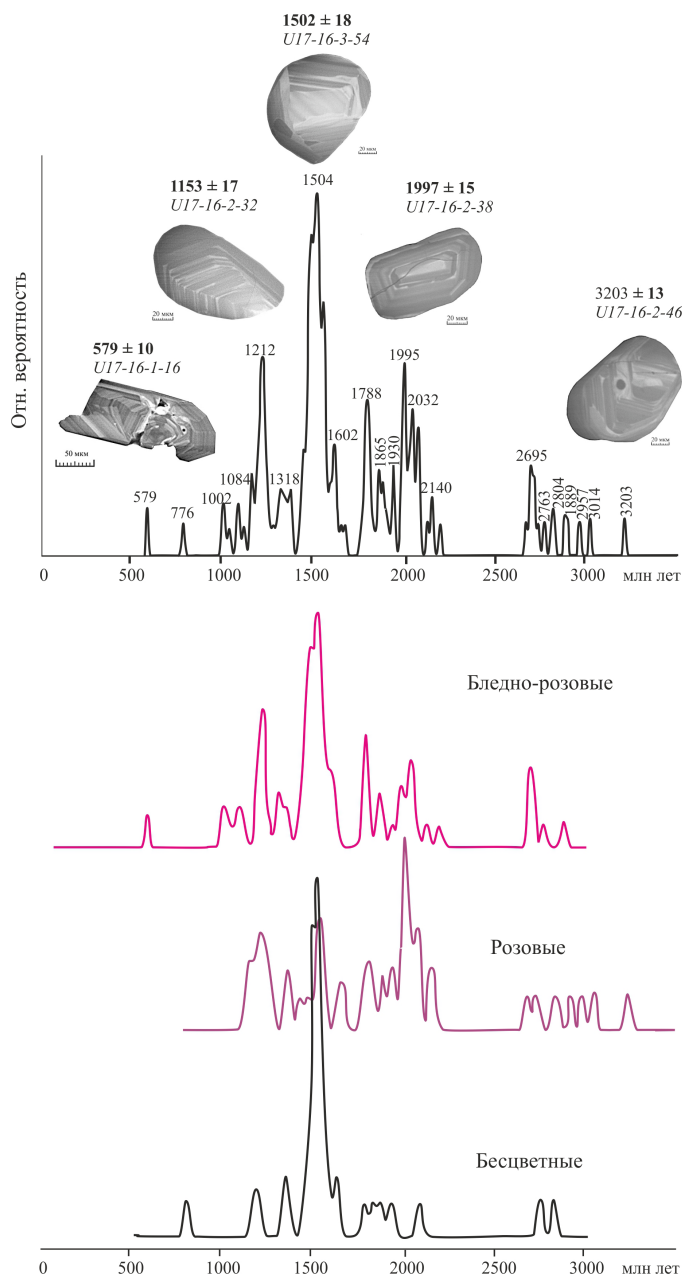
**Table 2.** Results of dating detrital zircons from sandstones of the Basu Formation (sample U17-16)

Пик максим. вероятности возраста**	Возрастной интервал популяций (кол-во зерен, n) и возраст единичных зерен* трех разновидностей циркона, млн лет			Кристаллические комплексы потенциальных областей сноса (возраст, млн лет)
	U17-16-2, розовый	U17-16-1, бледно-розовый	U17-16-3, бесцветный	
–	–	579*	–	Туфы, вендский вулканизм
–	–	–	776*	Игонинский (707–732)
1002	–	996–1029 (3)	–	Свеко-Норвежский (900–1220)
1084	–	1079–1110 (3)	–	
1163	1153–1183 (3)	(1187, 1191)*	(1152, 1174)*	
1212	1203–1227 (4)	1200–1234 (8)	–	
1318	(1250, 1271)*	1292–1313 (3)	1324*	Машакский (1350–1386) Бердяушский (1360–1410) Губенский (1370) Ахмеровский (1380–1410)
–	(1367, 1370)*	(1342, 1354)*	1331*	
–	1435*	(1416, 1432, 1438)*	–	
1504	1477–1551 (5)	1458–1557(32)	1447–1556 (19)	
1602	(1644, 1666)*	1573–1621 (6)	(1602, 1612)*	Навышский (1750) Свекофенский (1750–2100), тараташский (1800–3500)
1788	(1794, 1802)*	1772–1794 (6)	(1756, 1806)*	
1865	(1824, 1874)*	1854–1874 (3)	1848*	
1930	1889–1934 (3)	1929–1979 (3)	1904*	
1995	1989–2000 (6)	(1987, 2015)*	–	
2032	2022–2074 (6)	2022–2062 (5)	2062*	
–	(2142, 2148)*	(2120, 2190)*	–	Волго-Уральский–Сарматский (2100–3300), тараташский (1800–3500)
2695	(2661, 2707)*	2683–2705 (4)	2729*	
–	(2816–3203)*	(2763, 2874)*	2804*	

Примечание. \*Единичные зерна, не образующие популяции. \*\*Максимум вероятности возраста ( $2\sigma$ ) на кривой относительной плотности вероятности.

Note. \*Single grains that do not form a population. \*\*Maximum age probability ( $2\sigma$ ) on the relative probability density curve.





**Рис. 4.** Графики относительной плотности вероятности распределения U-Th-Pb возрастов детритового циркона из песчаников басинской свиты: суммарный и для трех разновидностей (бледно-розовые, розовые и бесцветные) кристаллов (а) и цирконов из вулканитов рифея и пород тараташского комплекса (б) (Краснобаев и др., 2019б).

**Fig. 4.** Relative probability density plots of U-Th-Pb ages of detrital zircon from sandstones of the Basu Formation: total and for three types (pale pink, pink and colorless) of crystals (a) and zircons from Riphean volcanics and rocks of the Taratash complex (b) (Krasnobaev et al., 2019b).

отвечает возрасту цирконов местных уральских источников: магматических (вулканогенных и интрузивных) образований рифея и метаморфических пород Тараташского архей-нижнепротерозойского комплекса (см. табл. 2), так и более удаленных питающих провинций. Источниками циркона с датировкой 996–1029 млн лет могли быть магматические комплексы гренвилевского (950–1220 млн лет) Свеко-Норвежского орогена северо-западной части Восточно-Европейской платформы. Устойчивое доминирование детритового циркона этой достаточно удаленной от Южного Урала области сноса отмечено ранее для пород укской свиты позднего рифея, подстилающих вендские образования в регионе (Зайцева и др., 2022). Попу-

ляция обломочных зерен циркона с датировками 1140–1230 млн лет установлена и в базальных горизонтах каратауской серии – бирьянской подсвите зильмердакской свиты (Маслов и др., 2018а) – и широко присутствует в позднедокембрийских прогибах центральной и западной частей Восточно-Европейской платформы (Зайцева и др., 2023; Paszkowski et al., 2019, 2021). Такой масштаб предполагает, что транспортировка обломочного материала из удаленной Свеко-Норвежской области сноса могла осуществляться крупной трансконтинентальной рекой (Пучков, 2003).

Иные представления о питающей провинции для пород ашинской серии предложены на основе палеотектонических построений, в которых в неопротерозое (когда Балтика была частью Родинии) рядом с Южно-Уральской частью Балтики размещался Квинслендский край Австралии (Кузнецов и др., 2012). Эти предположения опирались на сходство результатов KS-теста возрастов детритового циркона из песчаников ашинской серии и одновоз-

растных кварцито-песчаников комплекса Кап Ривер Австралии. По мнению указанных авторов, это означает, что Квинслендский край Австралии был восточным континентальным бортом, который поставлял цирконовую кластику в ашинский палеобассейн.

Датировка 579 млн лет детритового циркона из песчаников басинской свиты близка к таковой (572–577 млн лет) цирконов из туфовых прослоев, заключенных в осадках басинской свиты (Разумовский и др., 2020; Рязанцев и др., 2022, 2023), что позволяет в качестве еще одного дополнительно источника сноса для басинских песчаников рассматривать пирокластический материал эксплозивной вулканической деятельности в период формирования рассматриваемых отложений.

Другим важным источником детритового циркона для песчаников басинской свиты могли быть осадочные образования, выведенные на довендскую поверхность размыва на Южном Урале и сопредельной части Волго-Уральской области. В этом случае определение источников цирконовой кластики, участвующей в осадочном процессе на протяжении нескольких циклов седиментации, представляет значительные трудности из-за сложности восстановления степени рециклинга цирконов и связанной с этим возможной потерей цирконами первичной информации (Краснобаев, 2019б). Таким образом, осадочные породы также могли быть источниками цирконов с датировками, не отвечающими времени проявления известных магматических событий: навыйшский, машакский и игонинский эпизоды магматической деятельности (Puchkov et al., 2021)

## ВЫВОДЫ

Значительная часть полученных U-Th-Pb (LA-ICP-MS) датировок цирконов находится в возрастном диапазоне 1416–1794 и 1152–1370 млн лет, цирконы могли поступать как из местных уральских источников, включая магматические образования рифея (Бердяушский, Ахмеровский, Барангуловский, Мазаринский и другие интрузии и вулканогенные комплексы: навыйшский трахибазальтовый, машакский риолит-базальтовый и игонинский метабазальтовый), так и из более удаленных питающих провинций Волго-Урала, Сарматии и Фенноскандии.

Цирконы с датировками 996–1029 млн лет среди уральских источников сноса для басинской свиты не отмечены. Потенциальным источником детритовых цирконов этого временного интервала могут быть магматические породы гренвилевского (950–1220 млн лет) Свеко-Норвежского орогена, которые рассматривались и ранее для отложений укской свиты позднего рифея, подстилающих вендские толщи в регионе (Зайцева и др., 2022).

По мнению других исследователей (Кузнецов и др., 2012), источником обломочного материала для ашинской серии мог быть метаморфический комплекс Кап Ривер Австралии. Обсуждать правомерность такого толкования, как и других вариантов источников сноса для осадков басинской свиты, используя только возрастные параметры детритовых цирконов двух проб: U17-16 (данная статья) и 09-027 (Кузнецов и др., 2012), отобранных из одного разреза, в рамках данной статьи преждевременно.

Источником наиболее древней популяции цирконов архейского (2683–3203 млн лет) и раннепротерозойского (1802–2190 млн лет) возраста могли быть как метаморфические породы тараташского комплекса, возрастные границы которого 1800–3500 млн лет (Синдерн и др., 2006; Ронкин и др., 2007; Краснобаев и др., 2019б), так и кристаллические породы Волго-Урала.

Для циркона с датировкой 579 млн лет, близкой к таковой (572–577 млн лет (Разумовский и др., 2020; Рязанцев и др., 2022, 2023)) цирконов из туфовых прослоев в басинской свите, источником мог быть материал вулканических извержений, происходивших в это время, по мнению ряда исследователей, на Урале и Тимане (Карта ..., 1983), Уральской окраине платформы (Хераскова и др., 2023), крайнем юге зоны Уралтау (Самыгин и др., 2010). Происхождение пепловых прослоев в верхневендских отложениях Восточно-Европейской платформы и ее восточной и северо-восточной периферии Н.Б. Кузнецов с соавторами (2017) связывают с Волыньским внутриплитным магматическим событием, а не с вулканическими процессами в Протоуральско-Тиманском орогене.

Цирконы с датировками, не отвечающими времени проявления известных магматических событий в регионе: навыйшский, машакский и игонинский эпизоды магматической деятельности (Puchkov et al., 2021), отнесены нами к цирконам из осадочных пород, выведенных на довендскую поверхность размыва на Южном Урале и сопредельной части Волго-Уральской области. Однако детритовые цирконы в осадочном процессе существуют на протяжении нескольких циклов седиментации, поэтому использование только возрастных параметров недостаточно для определения осадочных комплексов, послуживших источником обломочного материала, в том числе и для песчаников басинской свиты.

В целях получения дополнительной характеристики источников цирконовой кластики в изученном образце датирование проведено для трех разновидностей циркона по окраске (розовые, бледно-розовые и бесцветные). Установить связь между разными типами циркона по окраске и их источниками не получилось, так как окраска цирконов из магматических комплексов, предполагае-

мых источников цирконовой кластики, в публикациях не указывалась. Однако выявлена некоторая особенность детритовых цирконов по окраске: среди розовых разностей количество цирконов архейского и раннепротерозойского возраста составляет половину всех зерен, тогда как в выборках бледно-розовых и бесцветных разновидностей количество наиболее древнего циркона не достигает и четверти от общего количества зерен в выборке. Возможно, интенсивность окраски циркона из басинской свиты может служить косвенным признаком более древнего возраста обломочных зерен.

Результаты U-Th-Pb (LA-ICP-MS) изотопно-геохронологических исследований более представительной выборки детритовых цирконов из песчаников басинской свиты в разрезе по руч. Кукраук уточнили и дополнили полученную ранее (Кузнецов и др., 2012) информацию о возрасте пород в области сноса, послуживших источниками цирконовой кластики для песчаников басинской свиты. Дальнейшие изотопно-геохронологические и геохимические исследования цирконовой кластики из отложений венда Урала и Восточно-Европейской платформы, а также цирконов из пород предполагаемых питающих провинций позволят восстановить палеогеографию осадочных бассейнов в регионе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Беккер Ю.Р. (1968) Позднедокембрийская моласса Южного Урала. Л.: Недра, 160 с.
- Беккер Ю.Р. (1988) Молассы докембрия. Л.: Недра, 288 с.
- Вотьяков С.Л., Сергеева Н.Д., Крохалев В.Я., Чернышев Ю.В. (1985) Спектроскопические свойства цирконов верхнедокембрийских образований Южного Урала. *Ежегодник-1984*. Свердловск: ИГГ УНЦ АН СССР, 33-36.
- Гарань М.И. (1946) Возраст и условия образования древних свит западного склона Южного Урала. М.: Госгеолиздат, 51 с.
- Гражданкин Д.В., Марусин В.В., Меерт Дж., Крупенин М.Т., Маслов А.В. (2011) Котлинский горизонт на Южном Урале. *Докл. АН*, **440**(2), 201-206.
- Зайцева Т.С., Горохов И.М., Ивановская Т.А., Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Мельников Н.Н., Аракелянц М.М., О.В.Яковлева (2008) Мессбауэровские характеристики, минералогия и изотопный возраст (Rb-Sr и K-Ar) верхнерифейских глауконитов укской свиты Южного Урала. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **14**(3), 3-24.
- Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Горожанин В.М., Горохов И.Н., Ивановская Т.А., Константинова Г.В. (2019) Основание венда на Южном Урале: Rb-Sr возраст глауконитов бакеевской свиты. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **27**(5), 82-96. DOI: 10.31857/S0869-592X27582-96
- Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Сергеева Н.Д., Адамская Е.В., Плоткина Ю.В. (2022) U-Th-Pb-возраст детритового циркона из оолитовых известняков укской свиты: следы гренвилльских источников сноса в позднем рифее Южного Урала. *Докл. АН. Науки о Земле*, **503**(2), 90-96. DOI: 10.31857/S2686739722040193
- Зайцева Т.С., Кузьменкова О.Ф., Кузнецов А.Б., Ковач В.П., Гороховский Б.М., Плоткина Ю.В., Адамская Е.В., Лапцевич А.Г. (2023) U-Th-Pb возраст детритовых цирконов из рифейских отложений Волюно-Оршанского палеопротгиба (Беларусь). *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **31**(5), 42-62. DOI: 10.31857/S0869592X23050101
- Карта докембрийских формаций Русской платформы и ее складчатого обрамления (со снятыми фанерозойскими отложениями) 1 : 2 500 000. Объяснительная записка. (1983). (Под ред. Ю.Р. Беккер). Л.: ВСЕГЕИ, 172 с.
- Келлер Б.М. (1973) Тектоническая история и формации верхнего докембрия. *Итоги науки. Сер. Общ. геология*. М.: ВИНТИ, 119 с.
- Ковач В.П., Котов А.Б., Гладкочуб Д.П., Толмачева Е.В., Великославинский С.Д., Гороховский Б., Подковыров В., Загорная Н.Ю., Плоткина Ю.В. (2018) Возраст и источники метапесчаников чинейской подсерии (Удоканская серия, Алданский щит): результаты U-Th-Pb геохронологического (LA-ICP-MS) и Nd изотопного изучения. *Докл. АН. Науки о Земле*, **482**(2), 177-180. DOI: 10.31857/S086956520003184-5
- Козлов В.И. (1982) Верхний рифей и венд Южного Урала. М.: Наука, 128 с.
- Краснобаев А.А. (1986) Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 147 с.
- Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Грамолин А.Б., Боткунов А.И., Илупин И.П., Саматов М.В. (1981) Электронно-оптические свойства цирконов из кимберлитов. *Геохимия*, **4**, 571-577.
- Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я. (1988) Спектроскопия цирконов (свойства, геологические приложения). М.: Наука, 150 с.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Ларионов А.Н., Нехорошева А.Г., Бережная Н.Г. (2007) Полигенно-полихронная цирконология и проблема возраста Барангуловского габбро-гранитного комплекса. *Докл. АН*, **416**(2), 241-246.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Родионов Н.В., Нехорошева А.Г., Кисеева К.Н. (2008) Ахмеровский гранитный массив – представитель мезопротерозойского интрузивного магматизма на Южном Урале. *Докл. АН*, **418**(2), 241-246.
- Краснобаев А.А., Козлов В.И., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д., Бушарина С.В. (2012) Новые данные по цирконовой геохронологии аршинских вулканитов (Южный Урал). *Литосфера*, (4), 127-140.
- Краснобаев А.А., Попов В.С., Беляцкий Б.В. (2011) Хронологические и генетические соотношения интрузивных пород Бердяшского плутона (Южный Урал) в свете новых U-Pb и Sm-Nd изотопных данных. *Зап. РМО, Ч. СХХХХ*, **2**, 59-73.
- Краснобаев А.А., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д., Бушарина С.В. (2019а) U-Pb (SHRIMP) возраст цирконов из гранитоидной гальки конгломератов куккараукской свиты ашинской серии венда Алатауского антиклинория (Южный Урал). *Докл. АН*, **486**(5), 598-602. DOI: doi.org/10.31857/S0869-56524865598-602
- Краснобаев А.А., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д., Бушарина С.В. (2019б) Природа цирконовой кластики в песчаниках рифея и венда Южного Урала. *Георесурсы*, **21**(1), 15-25. DOI: https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.15-25

- Кузнецов Н.Б., Белоусова Е.А., Крупенин М.Т., Романюк Т.В., Маслов А.В. (2017) Результаты геохронологического и изотопно-геохронологического изучения циркона из туфов сыльвицкой серии (западный склон Среднего Урала): к происхождению пепловых прослоев в вендских толщах Восточно-Европейской платформы. *Докл. АН*, **473**(3), 341-345. DOI: 10.7868/S0869565217090183
- Кузнецов Н.Б., Романюк Т.В., Шацилло А.В., Орлов С.Ю., Голованова И.В., Данукалов К.Н., Ипатьева И.С. (2012) Первые результаты массового U/Pb-изотопного датирования (LA-ICP-MS) детритовых цирконов из ашинской серии Южного Урала: палеогеографические и палеотектонические аспекты. *Докл. АН*, **447**(1), 73-79.
- Кухаренко А.А. (1961) Минералогия россыпей. М.: Госгеолтехиздат, 316 с.
- Ляхович В.В. (1981) Методы сепарации акцессорных минералов. М.: Недра, 86 с.
- Маслов А.В., Гареев Э.З., Подковыров В.Н. (2010) Песчаники верхнего рифея и венда Башкирского мегантиклинория. *Литология и полезн. ископаемые*, **3**, 320-338.
- Маслов А.В., Ерохин Ю.В., Гердес А., Ронкин Ю.Л., Иванов К.С. (2018а) Первые результаты U-Pb LA-ICP-MS-изотопного датирования обломочных цирконов из аркозовых песчаников бирьянской подвиты зильмердакской свиты верхнего рифея (Южный Урал). *Докл. АН*, **482**(5), 558-561.
- Маслов А.В., Ковалев С.Г., Пучков В.Н., Сергеева Н.Д. (2018б) Аршинская серия рифея Южного Урала: к вопросу о геодинамической природе породных ассоциаций. *Докл. АН*, **480**(1), 64-68.
- Маслов А.В., Кузнецов А.Б., Крамчанинов А.Ю., Шпакович Л.В., Гареев Э.З., Подковыров В.Н., Ковалев С.Г. (2022) Источники сноса верхнедокембрийских глинистых пород Южного Урала: результаты геохимических и Sm-Nd изотопно-геохимических исследований. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **30**(1), 33-54.
- Олли А.И. (1948) Древние отложения западного склона Урала. Саратов: СГУ, 414 с.
- Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 280 с.
- Пучков В.Н. (2003) Есть ли основания предполагать наличие в восточной Балтике реликтов пассивной окраины Родинии? *Магматизм на пассивных окраинах Родинии*. Мат-лы Междунар. конф. (в рамках проекта МПГК-440). Уфа: ИГ УНЦ РАН, 5-6.
- Пучков В.Н. (2000) Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. Уфа: Даурия, 146 с.
- Разумовский А.А., Новиков И.А., Рязанцев А.В., Рудько С.В., Кузнецов Н.Б., Яшунский Ю.В. (2020) Древнейшие вендские ископаемые Евразии: U-Pb изотопный возраст басинской свиты (ашинская серия, Южный Урал). *Докл. АН. Науки о Земле*, **495**(2), 3-8. DOI 10.31857/S2686739720120099
- Романюк Т.В., Маслов А.В., Кузнецов Н.Б., Белоусова Е.А., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Горожанин В.М., Горожанина Е.Н., Серегина Е.С. (2013) Первые результаты U/Pb LA-ICP-MS датирования детритных цирконов из верхнерифейских песчаников Башкирского антиклинория (Южный Урал). *Докл. АН*, **452**(6), 642-645.
- Ронкин Ю.Л., Матуков Д.И., Пресняков С.Л., Лепехина Е.Н., Лепехина О.П., Попова О.Ю. (2005) "In situ" U-Pb SHRIMP датирование цирконов нефелиновых сиенитов Бердяшского массива (Южный Урал). *Литосфера*, (1), 135-142.
- Ронкин Ю.Л., Синдерн С., Маслов А.В., Матуков Д.И., Крамм У., Лепехина О.П. (2007) Древнейшие (3.5 млрд лет) цирконы Урала: U-Pb (SHRIMP-II) и T<sub>DM</sub> ограничения. *Докл. АН*, **415**(5), 651-657.
- Рязанцев А.В., Разумовский А.А., Новиков И.А., Куртукова А.И., Каныгина Н.А., Яшунский Ю.В., Дубенский А.С., Шешуков В.С. (2023) Возраст вулканических туфов в разрезах басинской и зиганской свит ашинской серии венда (эдиакария) на Южном Урале: результаты U-Th-Pb (SIMS и LA-ICP-MS) датирования акцессорного циркона. *Докл. АН*, **508**(1), 68-78. DOI:10.31857/S2686739722602149
- Рязанцев А.В., Разумовский А.А., Новиков И.А., Куртукова А.И., Яшунский Ю.В. (2022) Вулканические туфы в разрезах ашинской серии венда (эдиакария) на Южном Урале и их возраст: результаты U-Th-Pb (SIMS) датирования акцессорного циркона. *Возраст и корреляция магматических, метаморфических, осадочных и рудообразующих процессов. VIII Росс. конф. по изотопной геохронологии*, 125-126.
- Самыгин С.Г., Белова А.А., Рязанцев А.В., Федотова А.А. (2010) Фрагменты вендской конвергентной окраины на Южном Урале. *Докл. АН*, **432**(5), 644-649.
- Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Чумаков Н.М. (2015) Изотопный возраст границ общих стратиграфических подразделений верхнего протерозоя (рифея и венда) России: эволюция взглядов и современная оценка. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **23**(6), 16-27.
- Сергеева Н.Д. (2014) Минералогические особенности отложений венда Южного Урала. *Тр. Южно-Уральского государственного природного заповедника*, 161-176.
- Сергеева Н.Д. (1986) Сопоставление вендских отложений западного крыла Башкирского мегантиклинория (Южный Урал) и юго-восточной окраины Русской плиты по акцессорным минералам. *Докембрий и палеозой Южного Урала*, 24-36.
- Сергеева Н.Д., Пучков В.Н., Краснобаев А.А., Козлова О.В., Ратов А.А. (2019) Ашинская серия венда: орогенный комплекс тиманид на Южном Урале. *Геол. вестник*, **1**, 3-34. DOI: <http://doi.org/10.31084/2619-0087-2019-1-1>.
- Синдерн С., Ронкин Ю.Л., Хетцель Р., Шульте Б.А., Крамм У., Маслов А.В., Лепехина О.П., Попова О.Ю. (2006) Тараташский и Александровский метаморфические комплексы (Южный Урал): T-t ограничения. *Ежегодник-2005*. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 322-330.
- Хераскова Т.Н., Волож Ю.А., Антипов М.П., Быкадоров В.А., Патица И.С., Сапожников Р.Б. (2023) Строение зоны сочленения микроконтинентов Сарматия, Волго-Урاليا и Фенноскандия в составе фундамента Восточно-Европейской платформы. *Литосфера*, **23**(3), 309-324. DOI: <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-3-309-324>
- Шатский Н.С. (1960) Принципы стратиграфии позднего докембрия и объем рифейской группы. *Стратиграфия позднего рифея и кембрия. Международный геоло-*

гический конгресс; 21-я сессия. Докл. советской геологии, 5-15.

- Andersson U., Neymark L.A., Billstrom K. (2002) Petrogenesis of the Mesoproterozoic (Subjotnian) rapakivi complexes of central Sweden: implications from U-Pb zircon ages, Nd, Sr and Pb isotopes. *Trans. R. Soc. Edinburgh. Earth. Sci.*, **92**, 201-228.
- Cappelletti G., Ardizzone S., Fermo P., Gilardoni S. (2005) The influence of iron content on the promotion of the zircon structure and the optical properties of pink coral pigments. *J. Europ. Ceramic Soc.*, **25**(6), 911-917.
- Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W.O., Kinny P. (2003) Atlas of zircon textures. *Rev. Mineral. Geochem.*, **53**(1), 469-500. DOI: 10.2113/0530469
- Gehrels G.E. (2012) Detrital zircon U-Pb geochronology: current methods and new opportunities. *Tectonics of Sedimentary Basins: Recent Advances*. (Eds C. Busby, A. Azor). Chichester, UK: Wiley-Blackwell, 47-62.
- Gehrels G.E. (2014) Detrital zircon U-Pb geochronology applied to tectonics. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **42**, 127-149.
- Hoskin P.W.O., Schaltegger U. (2003) The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Mineral. Geochem.*, **53**(1), 27-62. DOI: 10.2113/0530027
- Nicholas J.V. (1967) Origin of the luminescence in natural zircon. *Nature*, **215**(5109), 1476.
- Paszkowski M., Budzyń B., Mazur St., Slama J., Shumlyanskyy L., Środoń J., Dhuime B., Kędzior A., Liivamägi S., Pisarzowska A. (2019) Detrital zircon U-Pb and Hf constraints on provenance and timing of deposition of the Mesoproterozoic to Cambrian sedimentary cover of the East European Craton, Belarus. *Precamb. Res.*, **331**, 1-19.
- Paszkowski M., Budzyń B., Mazur St., Slama J., Środoń J., Ian L. Millar, Shumlyanskyy L., Kędzior A., Liivamägi S., (2021) Detrital zircon U-Pb and Hf constraints on provenance and timing of deposition of the Mesoproterozoic to Cambrian sedimentary cover of the East European Craton, part II: Ukraine. *Precamb. Res.*, **362**, 106282
- Puchkov V.N., Ernst R.E., Ivanov K.S. (2021) The importance and difficulties of identifying mantle plumes in orogenic belts: An example based on the fragmented large igneous province (LIP) record in the Ural fold belt. *Precamb. Res.*, 106186, 21-24.
- Puchkov V.N., Krasnobaev A.A., Sergeeva N.D. (2014) The New Data on Vanaphy of the Riphean Stratotype in the Southern Urals, Russia. *J. Geosci. Environ. Protect.*, **2**, 108-116. DOI: <http://dx.doi.org/10.4236/gep.2014.23015>
- Rubatto, D. (2017) Zircon: The metamorphic mineral. *Rev. Mineral. Geochem.*, **83**(1), 261-295. DOI: 10.2138/rmg.2017.83.9
- Spencer C.J., Kirkland C.L., Taylor R.J.M. (2016) Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U-Pb zircon geochronology. *Geosci. Front.*, **7**(4), 581-589. DOI: 10.1016/j.gsf.2015.11.006
- Stiebler M., Steudtner C., Kemmler-Sack S. (1992) Praseodymium zircon yellow. *Physica Status Solidi*, **132**(2), 495-500.
- Van Achterbergh E., Ryan C.G., Jackson S.E., Griffin W.L. (2001) LA-ICP-MS in the Earth Sciences Data reduction software for LA-ICP-MS, Appendix 3. Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences. (Ed. P. Sylvester). *Can. Mineral. Assoc. Short Course Handbook*, **29**, 239-243.
- Vermeesch P. (2018) IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geosci. Front.*, **9**, 1479-1493.
- Willner A.P., Sindern S., Metzger R., Ermolaeva T., Kramm U., Puchkov V., Kronz A. (2003) Typology and single grain U/Pb ages of detrital zircons from Proterozoic sandstones in the SW Urals (Russia): early time marks at the eastern margin of Baltica. *Precamb. Res.*, **124**(1), 1-20.

## REFERENCES

- ical processes. Moscow, Nauka Publ., 147 p. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Kozlov V.I., Puchkov V.N., Larionov A.N., Nekhorosheva A.G., Berezhnaya N.G. (2007) Polygenic-polychronous zirconology and the age problem of the Barangul gabbro-granite complex. *Dokl. Earth Sci.*, **416**(2), 241-246. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Kozlov V.I., Puchkov V.N., Rodionov N.V., Nekhorosheva A.G., Kiseeva K.N. (2008) Akhmerov granite massif is a representative of Mesoproterozoic intrusive magmatism in the Southern Urals. *Dokl. Earth Sci.*, **418**(2), 241-246. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Kozlov V.I., Puchkov V.N., Sergeeva N.D., Busharina S.V. (2012) New data on the zircon geochronology of the Arsha volcanics (Southern Urals). *Lithosphere (Russia)*, (4), 127-140. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Popov V.S., Belyatskii B.V. (2011) Chronological and genetic correlations of intrusive rocks of the Berdyaus Pluto (Southern Urals) in the light of new U-Pb and Sm-Nd isotope data. *Zapiski RMO*, Ch. CXXXX, **2**, 59-73. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Puchkov V.N., Sergeeva N.D., Busharina S.V. (2019a) U-Pb (SHRIMP) age of zircons from granitoid pebbles of conglomerates of the Kukkarauk formation of the Asha series of the Vendian Alatau anticlinorium (Southern Urals). *Dokl. Earth Sci.*, **486**(5), 598-602. (In Russ.) doi.org/10.31857/S0869-56524865598-602
- Krasnobaev A.A., Puchkov V.N., Sergeeva N.D., Busharina S.V. (2019b) The nature of zircon clusters in the Riphean and Vendian sandstones of the Southern Urals. *Geosursy*, **21**(1), 15-25. (In Russ.) DOI: https://doi.org/10.18599/grs.2019.1.15-25
- Krasnobaev A.A., Votyakov S.L., Gramolin A.B., Botkunov A.I., Ilupin I.P., Samatov, M.V. (1981) Electron-optical properties of zircon from kimberlite. *Geokhimiya*, (4), 571-577. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Votyakov S.L., Krokhelev V.Ya. (1988) Zircon spectroscopy (properties, geological applications). Moscow, Nauka Publ., 150 p. (In Russ.)
- Kukharensko A.A. (1961) Mineralogy of placers. Moscow, Gosgeolizdat Publ., 316 p. (In Russ.)
- Kuznetsov N.B., Romanyuk T.V., Shatsillo A.V., Orlov S.Ju., Golovanova I.V., Danukalov K.N., Ipat'eva I.S. (2012) The first results of mass U/Pb isotope dating (LA-ICP-MS) of detrital zircons from the Asha series of the Southern Urals: paleogeographic and paleotectonic aspects. *Dokl. Earth Sci.*, **447**(1), 73-79. (In Russ.)
- Lyakhovich V.V. (1981) Methods of separation of accessory minerals. Moscow, Nedra Publ., 86 p. (In Russ.)
- Map of the Precambrian formations of the Russian Platform and its folded margin (with Phanerozoic deposits removed) 1:2,500,000. Explanatory note. (1983) (Ed. Yu.R. Becker). Leningrad, VSEGEI Publ., 172 p. (In Russ.)
- Maslov A.V., Erokhin Yu.V., Gerdes A., Ronkin Yu.L., Ivanov K.S. (2018a) First results of U-Pb LA-ICP-MS isotope dating of detrital zircons from arkosic sandstones of the Biryan subformation of the Zilmerdak suite of the Upper Riphean (Southern Urals). *Dokl. Akad. Nauk*, **482**(5), 558-561. (In Russ.)
- Maslov A.V., Gareev E.Z., Podkovyrov V.N. (2010) Upper Riphean and Vendian sandstones of the Bashkir meganticlinorium. *Litologiya i Polezn. Iskopaemye*, **3**, 320-338. (In Russ.)
- Maslov A.V., Kovalev S.G., Puchkov V.N., Sergeeva N.D. (2018b) Arsha Series of the Riphean of the Southern Urals: on the geodynamic nature of rock associations. *Dokl. Akad. Nauk*, **480**(1), 64-68. (In Russ.)
- Maslov A.V., Kuznetsov A.B., Kramchaninov A.Yu., Shpakovich L.V., Gareev E.Z., Podkovyrov V.N., Kovalev S.G. (2022) Provenance sources of Upper Precambrian clayey rocks of the Southern Urals: results of geochemical and Sm-Nd isotope-geochemical studies. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **30**(1), 33-54. (In Russ.)
- Nicholas J.V. (1967) Origin of the luminescence in natural zircon. *Nature*, **215**(5109), 1476.
- Olli A.I. (1948) Ancient deposits of the western slope of the Urals. Saratov, SSU Publ., 414 p. (In Russ.)
- Paszkowski M., Budzyń B., Mazur St., Slama J., Shumlyanskyy L., Środoń J., Dhuime B., Kędzior A., Liivamägi S., Pisarzowska A. (2019) Detrital zircon U-Pb and Hf constraints on provenance and timing of deposition of the Mesoproterozoic to Cambrian sedimentary cover of the East European Craton, Belarus. *Precamb. Res.*, **331**, 1-19.
- Paszkowski M., Budzyń B., Mazur St., Slama J., Środoń J., Ian L. Millar, Shumlyanskyy L., Kędzior A., Liivamägi S. (2021) Detrital zircon U-Pb and Hf constraints on provenance and timing of deposition of the Mesoproterozoic to Cambrian sedimentary cover of the East European Craton, part II: Ukraine. *Precamb. Res.*, **362**, 106282.
- Puchkov V.N. (2003) Are there grounds to assume the presence of relics of the passive margin of Rodinia in the eastern Baltic? *Magmatism on the passive margins of Rodinia*. Proc. of the Int. Conf. (within the framework of the project IPGK-440). Ufa, IG UNTs RAN Publ., 5-6.
- Puchkov V.N. (2010) Geology of the Urals and Cis-Urals (actual problems of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny). Ufa, DizainPoligrafServis Publ., 280 p. (In Russ.)
- Puchkov V.N. (2000) Paleogeodynamics of the Southern and Middle Urals. Ufa, Dauria Publ., 146 p. (In Russ.)
- Puchkov V.N., Ernst R.E., Ivanov K.S. (2021) The importance and difficulties of identifying mantle plumes in orogenic belts: An example based on the fragmented large igneous province (LIP) record in the Ural fold belt. *Precamb. Res.*, 106186, 21-24.
- Puchkov V.N., Krasnobaev A.A., Sergeeva N.D. (2014) The New Data on Stratigraphy of the Riphean Stratotype in the Southern Urals, Russia. *J. Geosci. Environ. Protect.*, **2**, 108-116. DOI: http://dx.doi.org/10.4236/gep.2014.23015
- Razumovskii A.A., Novikov I.A., Ryazancev A.V., Rud'ko S.V., Kuznetsov N.B., Jashunskii Yu.V. (2020) The oldest Vendian fossils of Eurasia: U-Pb-isotopic age of the Basu Formation (Asha series, Southern Urals). *Dokl. Earth Sci.*, **495**(2), 3-8. (In Russ.) DOI 10.31857/S2686739720120099
- Romanyuk T.V., Maslov A.V., Kuznetsov N.B., Belousova E.A., Ronkin Yu.L., Krupenin M.T., Gorozhanin V.M., Gorozhanina E.N., Seregina E.S. (2013). First results of U/Pb LA-ICP-MS dating of detrital zircons from Upper Riphean sandstones of the Bashkirian Anticlinorium (Southern Urals). *Dokl. Earth Sci.*, **452**(6), 642-645. DOI: 10.1134/S1028334X13060244
- Ronkin Y.L., Matukov D.I., Presnyakov S.L., Lepekhiina E.N., Lepekhiina O.P., Popova O.Yu. (2005) "In situ" U-Pb SHRIMP dating of zircons of nepheline syenites of the Berdyaus massif (Southern Urals). *Lithosphere (Russia)*, (1), 135-142. (In Russ.)
- Ronkin Y.L., Sindern S., Maslov A.V., Matukov D.I., Kramm U., Lepekhiina O.P. (2007) The oldest (3.5 bil-

- lion years old) zircons of the Urals: U-Pb (SHRIMP-II) and  $T_{DM}$  restrictions. *Dokl. Earth Sci.*, **415**(5), 651-657. (In Russ.)
- Rubatto D. (2017) Zircon: The metamorphic mineral. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 261-295. DOI: 10.2138/rmg.2017.83.9
- Ryazantsev A.V., Razumovskii A.A., Novikov I.A., Kurtukova A.I., Kanygina N.A., Yashunskii Ju.V., Dubenskii A.S., Sheshukov V.S. (2023) The age of volcanic tuffs in sections of the Basu and Zigan Formations of the Asha Vendian series (Ediacarian) in the Southern Urals: results of U-Th-Pb (SIMS and LA-ICP-MS) dating of accessory zircon. *Dokl. Earth Sci.*, **508**(1), 68-78. (In Russ.) DOI:10.31857/S2686739722602149
- Ryazantsev A.V., Razumovskii A.A., Novikov I.A., Kurtukova A.I., Yashunskii Ju.V. (2022) Volcanic tuffs in sections of the Asha Vendian (Ediacarian) series in the Southern Urals and their age: results of U-Th-Pb (SIMS) dating of accessory zircon. *Age and correlation of magmatic, metamorphic, sedimentary, and ore-forming processes*. VIII Russ. Conf. on Isotope Geochronology, 125-126. (In Russ.)
- Samygin S.G., Belova A.A., Ryazantsev A.V., Fedotova A.A. (2010) Fragments of the Vendian convergent margin in the Southern Urals. *Dokl. Earth Sci.*, **432**(5), 644-649. (In Russ.)
- Semikhatov M.A., Kuznetsov A.B., Chumakov N.M. (2015) Isotopic age of the boundaries of common stratigraphic units of the Upper Proterozoic (Riphean and Vendian) of Russia: evolution of views and modern assessment. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **23**(6), 16-27. (In Russ.)
- Sergeeva N.D. (1986) Comparison of Vendian deposits of the western wing of the Bashkirian meganticlinorium (Southern Urals) and the southeastern margin of the Russian plate by accessory minerals. *Precambrian and Paleozoic of the Southern Urals*, 24-36. (In Russ.)
- Sergeeva N.D. (2014) Mineralogical features of Vendian deposits of the Southern Urals. *Tr. Yuzhno-Ural'skogo Gos. Prirodnogo Zapovednika*, 161-176. (In Russ.)
- Sergeeva N.D., Puchkov V.N., Krasnobaev A.A., Kozlova O.V., Ratov A.A. (2019) Asha Vendian series: Timanid orogenic complex in the Southern Urals. *Geol. Vestnik*, **1**, 3-34. (In Russ.) DOI: <http://doi.org/10.31084/2619-0087-2019-1-1>.
- Shatskii N.S. (1960) Principles of Late Precambrian stratigraphy and the volume of the Riphean group. *Stratigraphy of the Late Riphean and Cambrian*. Int. Geol. Congr.; 21st sess. *Dokl. Soviet Geol.*, 5-15. (In Russ.)
- Sinder S., Ronkin Yu.L., Hetzel R., Schulte B.A., Kramm U., Maslov A.V., Lepikhina O.P., Popova O.Yu. (2006) Taratash and Aleksandrovsky metamorphic complexes (Southern Urals): T-t constraints. *Ezhгодnik -2005*. Ekaterinburg, IGG UrO RAN Publ., 322-330. (In Russ.)
- Spencer C.J., Kirkland C.L., Taylor R.J.M. (2016) Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U-Pb zircon geochronology. *Geosci. Front.*, **7**(4), 581-589. DOI: 10.1016/j.gsf.2015.11.006
- Stiebler M., Steudtner C., Kemmler-Sack S. (1992) Praseodymium zircon yellow. *Physica Status Solidi*, **132**(2), 495-500.
- Van Achtebergh E., Ryan C.G., Jackson S.E., Griffin W.L. (2001) LA-ICP-MS in the Earth Sciences Data reduction software for LA-ICP-MS, Appendix 3. Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences. (Ed. P. Sylvester) *Can. Mineral. Assoc. Short Course Handbook*, **29**, 239-243.
- Votyakov S.L., Sergeeva N.D., Krokhaliev V.Ya., Chernyshev Yu.V. (1985) Spectroscopic properties of zircons of the Upper Precambrian formations of the Southern Urals. *Ezhгодnik-1984*. Sverdlovsk, IGG UNTs AN SSSR Publ., 33-36. (In Russ.)
- Vermeesch P. (2018) IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geosci. Front.*, **9**, 1479-1493.
- Willner A.P., Sindern S., Metzger R., Ermolaeva T., Kramm U., Puchkov V., Kronz A. (2003) Typology and single grain U/Pb ages of detrital zircons from Proterozoic sandstones in the SW Urals (Russia): early time marks at the eastern margin of Baltica. *Precamb. Res.*, **124**(1), 1-20.
- Zaitseva T.S., Gorokhov I.M., Ivanovskaya T.A., Semikhatov M.A., Kuznetsov A.B., Mel'nikov N.N., Arakelyants M.M., Yakovleva O.V. (2008) Messbauer characteristics, mineralogy, and isotopic age (Rb-Sr and K-Ar) Upper Nerife glauconites of the Uksky Formation of the Southern Urals. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **14** (3), 3-24.
- Zaitseva T.S., Kuz'menkova O.F., Kuznetsov A.B., Kovach V.P., Gorokhovskii B.M., Plotkina Yu.V., Adamskaya E.V., Laptsevich A.G. (2023) U-Th-Pb age of detrital zircons from the Riphean deposits of the Volyn-Orsha paleoprobe (Belarus). *Stratigr. Geol. Korrel.*, **31**(5), 42-62. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0869592X23050101
- Zaitseva T.S., Kuznetsov A.B., Gorozhanin V.M., Gorokhov I.N., Ivanovskaya T.A., Konstantinova G.V. (2019) The foundation of the Vendian in the Southern Urals: Rb-Sr age of the glauconites of the Bakeyev Formation. *Stratigr. Geol. Korrel.*, **27**(5), 82-96. (In Russ.) DOI: 10.31857/S0869-592X27582-96
- Zaitseva T.S., Kuznetsov A.B., Sergeeva N.D., Adamskaya E.V., Plotkina Yu.V. (2022) U-Th-Pb-age of detrital zircon from oolitic limestones of the Uk Formation: traces of Grenville sources of demolition in the Late Riphean of the Southern Urals. *Dokl. Earth Sci.*, **503**(2), 90-96. (In Russ.) DOI: 10.31857/S2686739722040193



## Петрогенезис и геодинамический режим монцонитовых и гранитовых массивов Балбукского ареала (Южный Урал) по данным валовой геохимии, Sr-Nd изотопии и Rb-Sr геохронологии

И. Р. Рахимов<sup>1,2</sup>, А. А. Самигуллин<sup>1</sup>, В. В. Холоднов<sup>2</sup>, Е. С. Шагалов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии УФИЦ РАН, 450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2, e-mail: rigel92@mail.ru

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

Поступила в редакцию 07.12.2024 г., принята к печати 11.02.2025 г.

**Объект исследования и актуальность.** На государственных геологических картах в зоне северного замыкания Магнитогорской мегазоны и граничащей с запада зоне Главного Уральского разлома выделен балбукский комплекс, включающий многочисленные интрузии монцонит-сиенит-гранитового состава. Их изотопный возраст, определяемый в разное время и разными методами (K-Ar, Rb-Sr, Pb-Pb, U-Pb) варьирует от  $363 \pm 21$  до  $250 \pm 5$  млн лет, что требует более тщательного анализа. Вещественный состав этих гранитоидов изучен слабо, в связи с чем происхождение комплекса и его геодинамическая позиция трактовались неясно. **Методы.** Для определения химического состава пород привлечены рентгенофлуоресцентный анализ и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Sr-Nd изотопия пород изучалась при помощи термоионизационной масс-спектрометрии. **Результаты и выводы.** Представлены результаты минералого-геохимического изучения с привлечением Sr-Nd изотопии монцонитоидов и гранитоидов нескольких средних и мелких массивов Балбукского ареала (Шариповская группа, Балбук, Аушкуль и Каматал). Геохимические особенности и Sr-Nd изотопные данные ( $ISr = 0.70355–0.70422$ ,  $\epsilon Nd_i = +3.95$ ) позволяют связать источник магм монцонитов с проработанной субдукционными флюидами корой Магнитогорского островодужного террейна, включающей метабазиты офиолитовых ассоциаций и континентальной окраины. Основной источник гранитоидов ( $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i = 0.70355–0.70739$ ,  $\epsilon Nd_i = +3.5...+4.8$ ) – метасадочные породы Магнитогорского террейна. Особенности распределения в породах различных элементов отражают сложное фракционирование исходных расплавов, а также различные условия их возникновения. Получены две Rb-Sr изохронные датировки – для монцонит-порфиров из малого массива Шариповской группы ( $354.2 \pm 1.4$  млн лет) и гранит-порфиров массива Каматал ( $304 \pm 29$  млн лет). Возрастные данные позволяют их увязать с датировками других гранитоидов северной части Магнитогорской мегазоны (Ахуново-Петропавловский, Верхнеуральско-Кассельский ареалы) и выделить здесь дискретные этапы монцонит-сиенитового ( $363–346$  млн лет) и субщелочного гранитового ( $307–294$  млн лет) магматизма. Монцонит-сиенитовый магматизм связан с ранней деструкцией позднедевонско-раннекаменноугольного аккреционно-коллизийного орогена, а гранитовый магматизм фиксирует начало развития Уральского коллизийного орогена. Полученные данные показали, что объединение всех типов гранитоидов в единый комплекс неправомерно и следует выделить Балбукский ареал как один из центров длительного мантийно-корового взаимодействия.

**Ключевые слова:** Южный Урал, балбукский комплекс, монцонит, субщелочной гранит-порфир, геохимия, Sr-Nd изотопия, Rb-Sr изохрона

### Источник финансирования

Работа выполнена в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН № FUMZ-2023-0007 и Госзадания ИГ УФИЦ РАН № FMRS-2025-0015. Часть полевых и аналитических работ поддержана грантом РФФИ № 22-77-10049

## Petrogenesis and geodynamic regime of monzonite and granite massifs of the Balbuk area (Southern Urals) according to whole-rock geochemistry, Sr-Nd isotopy, and Rb-Sr geochronology

Ildar R. Rakhimov<sup>1,2</sup>, Aidar A. Samigullin<sup>1</sup>, Vladimir V. Kholodnov<sup>2</sup>, Evgeny S. Shagalov<sup>2</sup>

**Для цитирования:** Рахимов И.Р., Самигуллин А.А., Холоднов В.В., Шагалов Е.С. (2025) Петрогенезис и геодинамический режим монцонитовых и гранитовых массивов Балбукского ареала (Южный Урал) по данным валовой геохимии, Sr-Nd изотопии и Rb-Sr геохронологии. *Литосфера*, 25(5), 1074–1103. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1074-1103>. EDN: HEBTBK

**For citation:** Rakhimov I.R., Samigullin A.A., Kholodnov V.V., Shagalov E.S. (2025) Petrogenesis and geodynamic regime of monzonite and granite massifs of the Balbuk area (Southern Urals) according to whole-rock geochemistry, Sr-Nd isotopy, and Rb-Sr geochronology. *Lithosphere (Russia)*, 25(5), 1074–1103. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1074-1103>. EDN: HEBTBK

<sup>1</sup>Institute of Geology, UFGC RAS, 16/2 Karl Marx st., Ufa 450077, Russia, e-mail: rigel92@mail.ru

<sup>2</sup>A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia

Received 07.12.2024, accepted 11.02.2025

**Research subject.** In the area of the northern closure of the Magnitogorsk megazone and the Main Ural Fault bordering to the west, the state geological maps distinguish the Balbuk complex. This complex includes numerous monzonite-syenite-granite intrusions. Their isotope age, determined at different times and by different methods (K-Ar, Rb-Sr, Pb-Pb, U-Pb), varies from  $363 \pm 21$  to  $250 \pm 5$  Ma, which requires a deeper analysis. The composition of these granitoids has been poorly studied; as a result, the origin and geodynamic position of the Balbuk complex remain unclear. **Methods.** The chemical composition of rocks was studied by X-ray fluorescence analysis and mass spectrometry with inductively coupled plasma. The Sr-Nd isotopy of rocks was studied using thermal ionization mass spectrometry. **Results and conclusions.** The results of a mineralogical and geochemical study involving Sr-Nd isotopy of monzonites and granites of several medium-sized and small intrusions of the Balbuk area (Sharip group, Balbuk, Aushkul, and Kamatal) are presented. Geochemical features and Sr-Nd isotope data ( $ISr = 0.70355-0.70422$ ,  $\epsilon Nd_i = +3.95$ ) allow us to connect the source of monzonite magmas with the lithospheric mantle and crust of the Magnitogorsk island-arc terrane reworked by subduction fluids (including metabasites of ophiolite associations and continental margin). The main source of granites ( $(^{87}Sr/^{86}Sr)_i = 0.70355-0.70545$ ,  $\epsilon Nd_i = +3.5...+4.8$ ) is the metasedimentary rocks of the Magnitogorsk terrane. The distribution features of various elements in rocks reflect the complex fractionation of the parental melts. Two Rb-Sr isochron dates were obtained: for monzonite porphyry from the small massif of the Sharip group ( $354.2 \pm 1.4$  Ma) and granite porphyry of the Kamatal massif ( $304 \pm 29$  Ma). The age data allows us to link them with the dating of other granitoids of the northern part of the Magnitogorsk megazone (Akhunovo-Petropavlovsk, Verkhneural'sk-Kassel areas) and to distinguish here discrete stages of monzonite-syenite ( $363-346$  Ma) and subalkaline granite ( $307-294$  Ma) magmatism. Monzonite-syenite magmatism is associated with the early destruction of the Late Devonian–Early Carboniferous accretion-collision orogen, and granite magmatism records the onset of the Ural collision orogeny. The data obtained showed that the combination of all types of granitoids into a single complex is incorrect and that the Balbuk area should be singled out as one of the centers of long-term mantle-crustal interaction.

**Keywords:** Southern Urals, Balbuk complex, monzonite, subalkaline granite-porphyry, geochemistry, Sr-Nd isotopy, Rb-Sr isochrones

#### Funding information

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. FUMZ-2023-0007 and the State Assignment of the Institute of Geology of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences No. FMRS-2025-0015. The field and analytical work was partly supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 22-77-10049

## ВВЕДЕНИЕ

Постостроводужный магматизм Магнитогорской мегазоны Южного Урала характеризуется крайне пестрым набором магматических ассоциаций, связанных с аккреционно-коллизийной и рифтогенной тектоникой (Пучков, 2000; Фершта-тер, 2013), на которую еще в представлении некото-рых исследователей наложился мантийный плюм (Салихов и др., 2019). Особый интерес представ-ляет щелочной и субщелочной гранитоидный маг-матизм северной части Магнитогорской мегазоны, пространственно ассоциирующий с габбро-монцо-нитоидным магматизмом. Типичными примерами являются петропавловский ( $347.4 \pm 7.8$  млн лет), же-лезнодорожный ( $C_2-C_3?$ ), балбукский ( $D_3-P_3?$ ) комплексы, а также Верхнеуральский ( $362 \pm 9$  млн

лет), Уйскоборский ( $304 \pm 4.8$  млн лет) и частич-но Карагайский ( $307-306$  млн лет) массивы, фор-мирование которых связывают с окраинно-континентальной обстановкой, а их геохимические осо-бенности сочетают в себе признаки надсубдукци-онного и внутриплитного магматизма (Салихов и др., 2019; Холоднов и др., 2021a).

Балбукский комплекс выделен в 1960-е гг. иссле-довательской группой П.Ф. Сопко как совокуп-ность нескольких десятков интрузий монзонит-сиенит-гранитового состава площадью от  $300-500$  до  $15-20$  км<sup>2</sup>. Они локализованы в зоне северного замыкания Магнитогорской мегазоны, сложенной продуктами надсубдукционного магматизма и оса-дочными породами мелководной и глубоководной фаций, и среди серпентинитового меланжа Главно-го Уральского разлома (ГУР). С тех пор на геоло-

гических картах (Жданов и др., 2003) был определен ареал развития комплекса, выделены две самостоятельные фазы: 1) монцонит-сиенитовая, 2) гранит-лейкогранитовая. Предпринимались попытки датировать балбукский комплекс и обозначить его место в истории геологического развития Магнитогорской мегазоны (Жданов и др., 2003; Салихов и др., 2019). Но петрографическое разнообразие, большой разброс изотопных датировок и геохимических характеристик пока не позволяли обосновать ни геотектоническую позицию, ни источники магмогенерации, о чем свидетельствуют размытые формулировки о происхождении балбукского комплекса в опубликованной литературе. Между тем с интрузиями этого комплекса связывают ряд золоторудных месторождений (Знаменский и др., 2014) и ряд других рудопроявлений, включая Cu и U (Анисимов и др., 1983). В данной статье представлены результаты минералого-геохимического, Sr-Nd изотопного и Rb-Sr геохронологического изучения монцонитовых и гранитовых массивов, отнесенных к балбукскому комплексу. Целью работы является выяснение последовательности их формирования, особенностей петрогенезиса и уточнения места в истории постостроводужного магматизма Магнитогорской мегазоны.

## МЕТОДИКА

Петрографические и минералогические исследования проведены с использованием методов оптической (поляризационный микроскоп Altami Polar 3) и электронной (сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega Compact) микроскопии в ИГ УФИЦ РАН (Уфа).

Состав пород определен рентгенофлуоресцентным методом в ИГ УФИЦ РАН при помощи энергодисперсионного спектрометра X-Calibur (Израиль). Пределы обнаружений для петрогенных элементов составляли от 0.01 до 0.02 мас. %, для V, Ni и Cr — в диапазоне 5–10 г/т. Для построения калибровочных графиков использовались аттестованные государственные образцы магматических пород.

Примесные элементы в породах измерены с помощью масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой после микроволнового растворения в смеси кислот HCl + HNO<sub>3</sub> + HF в блоке чистых помещений классов 6 и 7 ИСО (Perkin Elmer NexION 300S, США) в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (Екатеринбург).

Для Rb-Sr изохронного датирования пробы 701/2012 (малый массив Шариповской группы) использовались монофракции минералов. Датирование массива Каматал производилось по валовым пробам (U<sub>18</sub>-83, -84 и -85), отобраным вдоль обнаженного разреза на склоне г. Бол. Каматал. Измерения изотопных отношений Rb и Sr, Sm и Nd выполнены на термоионизационном масс-спектрометре

Triton Plus (Thermo Finnigan, США) в ЦКП “Геоаналитик”. Для контроля инструментальной стабильности и краткосрочной воспроизводимости применяли изотопный стандарт стронция NIST SRM 987 с результирующим значением <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr на период измерений  $0.710250 \pm 11$  (1SD, N = 6). Содержания Sr и Rb в пробе холостого опыта составили 0.30 и 0.05 нг соответственно. Изотопные отношения были нормализованы по отношению <sup>88</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr = 8.3752. Для контроля измерения изотопные отношения <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd определялись в стандартном образце BCR-2 (все отношения нормализованы к <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.7219).

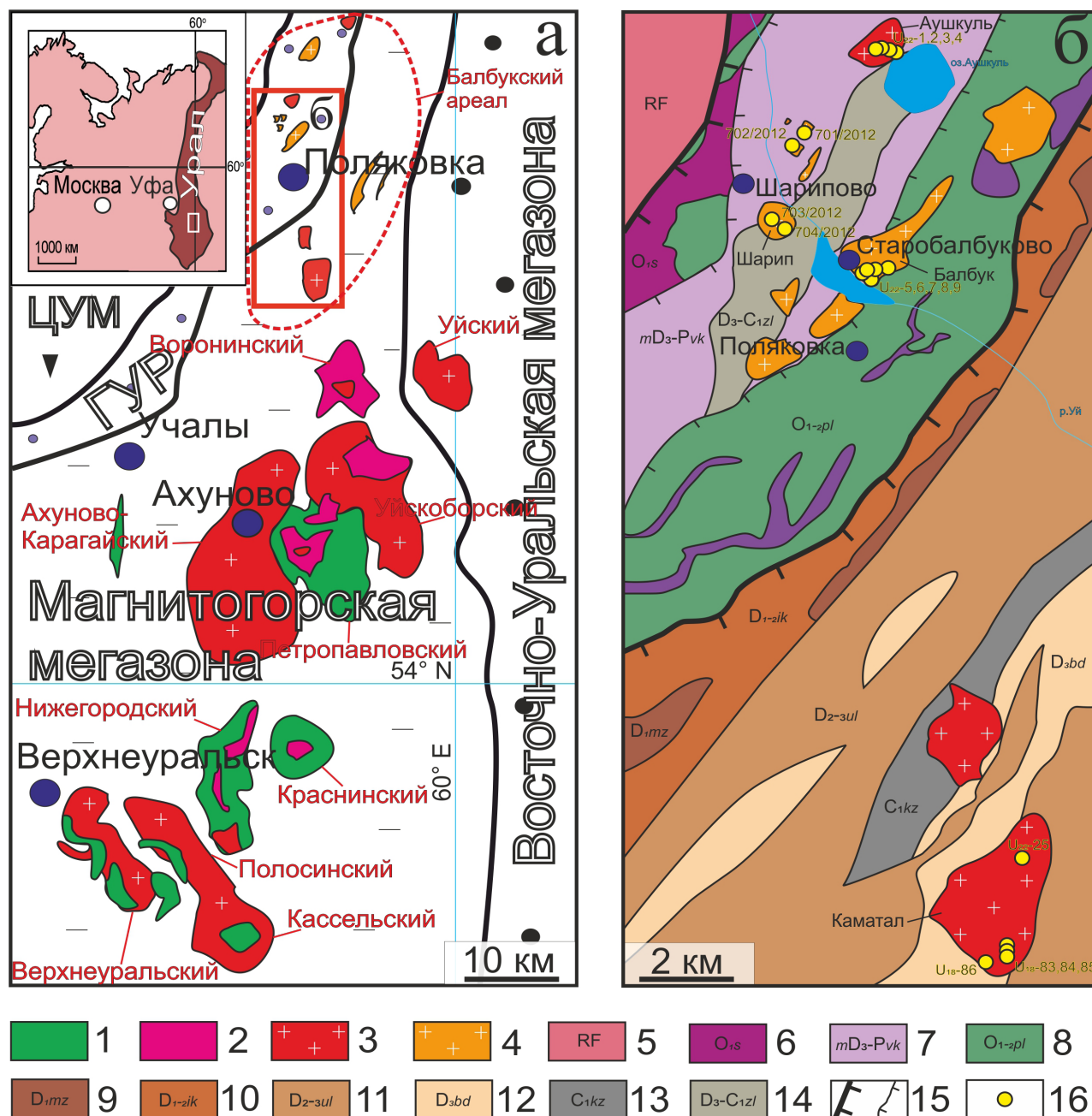
## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Геологическая позиция интрузий

Поскольку петрологическое обоснование единства происхождения монцонитов и гранитов, отнесенных к балбукскому комплексу, отсутствует, то по аналогии с находящимися южнее Ахуново-Петропавловским и Верхнеуральско-Кассельским гранитоидными ареалами мы предлагаем рассматривать его как Балбукский ареал монцонит-сиенитовых и гранитовых тел. Монцонит-порфиры и монцониты изучены в массивах Шариповской группы (МШГ) и Балбук соответственно. Шариповская группа включает десятки мелких интрузий, локализованных в осадочно-туфогенных толщах улутауйской свиты (D<sub>2-3</sub>ef-zv) и в серпентинитовом меланже зоны ГУР к востоку от с. Шарипово по обоим берегам р. Уй (рис. 16). Нами опробованы три массива (обр. 701, 702, 703 + 704 + 704b). В наиболее крупном массиве Шарип, имеющем размер 1.7 × 1.3 км в плане, в краевой части отмечаются ксенолиты монцодиоритов (обр. 704b). Остальные тела не превышают 300 м в длину при ширине до 100 м. Контакты интрузий с вмещающими породами задернованы и обнаружены лишь в виде небольшого обнажения в северной части массива Шарип.

Балбукский массив (петротип балбукского комплекса) находится к северо-востоку от с. Старобалбуково в пограничной зоне серпентинитового меланжа и поляковской свиты ордовикского возраста (см. рис. 16). По нашим уточненным данным, его длина не менее 3.2 км при ширине 1 км, простирается северо-восточное (35°). Нами опробована южная и центральная части массива (обр. U<sub>22</sub>-5–9), сложенные относительно однородными среднезернистыми монцонитами.

Субщелочные гранит-порфиры, образующие довольно крупные массивы однородного строения, были изучены нами в массивах Аушкуль (обр. U<sub>22</sub>-1–4 и Каматал (обр. U<sub>18</sub>-83–86, U<sub>22</sub>-25). Массив Аушкуль примыкает к одноименному озеру, образуя тело размером 1.4 × 1.0 км среди серпентинитово-



**Рис. 1.** Структурно-геологическая схема северной части Магнитогорской мегазоны с наименованием гранитоидных массивов (а) и геологическая карта изученного авторами района (б) (Анисимов и др., 1983, с изменениями).

1 – габбро, 2 – диориты и гранодиориты, 3 – монзониты и сиениты, 4 – граниты и лейкограниты, 5 – нерасчлененные отложения рифея, 6 – сакмарский дунит-гарцбургитовый комплекс, 7 – войкарско-кемпирсайский комплекс тектонитов, 8 – поляковская свита, 9 – мазовская свита, 10 – ирендыкская свита, 11 – улутауская свита, 12 – бугодакская толща, 13 – кизильская свита, 14 – зилайская свита, 15 – разрывные нарушения, 16 – точки пробоотбора. ГУР – Главный Уральский разлом, ЦУМ – Центральная Уральская мегазона.

**Fig. 1.** Structural-geological sketch of northern part of the Magnitogorsk megazone with the granitoid massif titles (a) and geological map of the area studied by the authors (b) according to (Anisimov et al., 1983, with modifications).

1 – gabbro, 2 – diorites and granodiorites, 3 – monzonites and syenites, 4 – granites and leucogranites, 5 – undivided Riphean deposits, 6 – Sakmar dunit-harzburgite complex, 7 – Voykar-Kempirsay complex of tectonites, 8 – Polyakovka formation, 9 – Mazovo formation, 10 – Irendyk formation, 11 – Ulutau formation, 12 – Bugodak formation, 13 – Kizil formation, 14 – Zilair formation, 15 – faults, 16 – sampling points. ГУР – Main Uralian Fault, ЦУМ – Central Uralian megazone.

го меланжа ГУР (см. рис. 1б). Массив Каматал размером  $5.0 \times 3.6$  км локализован значительно южнее на границе туфогенно-осадочных улутауской и бугодакской ( $D_3f$ ) свит в Магнитогорской мегазоне. Обр.  $U_{18}$ -86 отобран из края интрузии близ Северо-Первомайского медно-порфирового проявления, выявленного при разведочном бурении (Анисимов и др., 1983). Непосредственных контактов гранитов с вмещающими породами мы не обнаружили, так как они задернованы. Схема опробования обоих массивов, сложенных однообразными тонкозернистыми гранитами, показана на рис. 1б.

### Петрографическая и минералогическая характеристика пород

На рис. 2 представлен фотоколлаж, демонстрирующий изученные образцы из МШГ, а также типичные породы остальных массивов. Образцы МШГ между собой визуально хорошо различаются по окраске и соотношениям вкрапленников и матрицы, но минеральный состав их близок. Вкрапленники представлены амфиболом, измененным плагиоклазом, калиевым полевым шпатом (КПШ), а в обр. 703 еще и измененным биотитом и кварцем (см. рис. 2). Содержание порфировых вкрапленников максимально в обр. 701 и 702 (до 85 об. %) и минимально в обр. 703 (<50 об. %). Основная масса пород тонкозернистая с размером слагающих ксеноморфных зерен КПШ, альбита, хлорита и мусковита (по биотиту), кварца, амфибола не более 0.1 мм. В обр. 704 из массива Шарип найдены мелкие изометричные зерна клинопироксена, образующего включения в фенокристаллах КПШ. В обр. 704b из ксенолита клинопироксен является порообразующим минералом наряду с амфиболом. Состав клинопироксена в обоих образцах схож и соответствует диопсиду и салиту (рис. 3а). Также близок в них состав амфибола, отвечающий магнезиогорнблендиту, паргаситу и саданагаиту (см. рис. 3в). В то же время в обр. 701 амфибол соответствует чермакиту и паргаситу. В обр. 704 редко встречается реликтовый биотит-аннит (см. рис. 3г), в основном хлоритизированный, а в обр. 701 развит мусковит, заместивший биотит. Плагиоклаз представлен лишь вторичным альбитом (см. рис. 3б), более ранний кальциевый плагиоклаз не сохранился, но о его былом присутствии свидетельствует характерная вторичная псевдоморфная ассоциация, включающая, кроме альбита, серицит, эпидот, хлорит и другие минералы.

Монцониты Балбукского массива сложены КПШ, амфиболом, измененным плагиоклазом, кварцем, измененным биотитом и акцессорными минералами, среди которых наиболее распространены титаномagnetит и апатит, реже циркон и редкоземельные минералы (монацит, алланит). Струк-

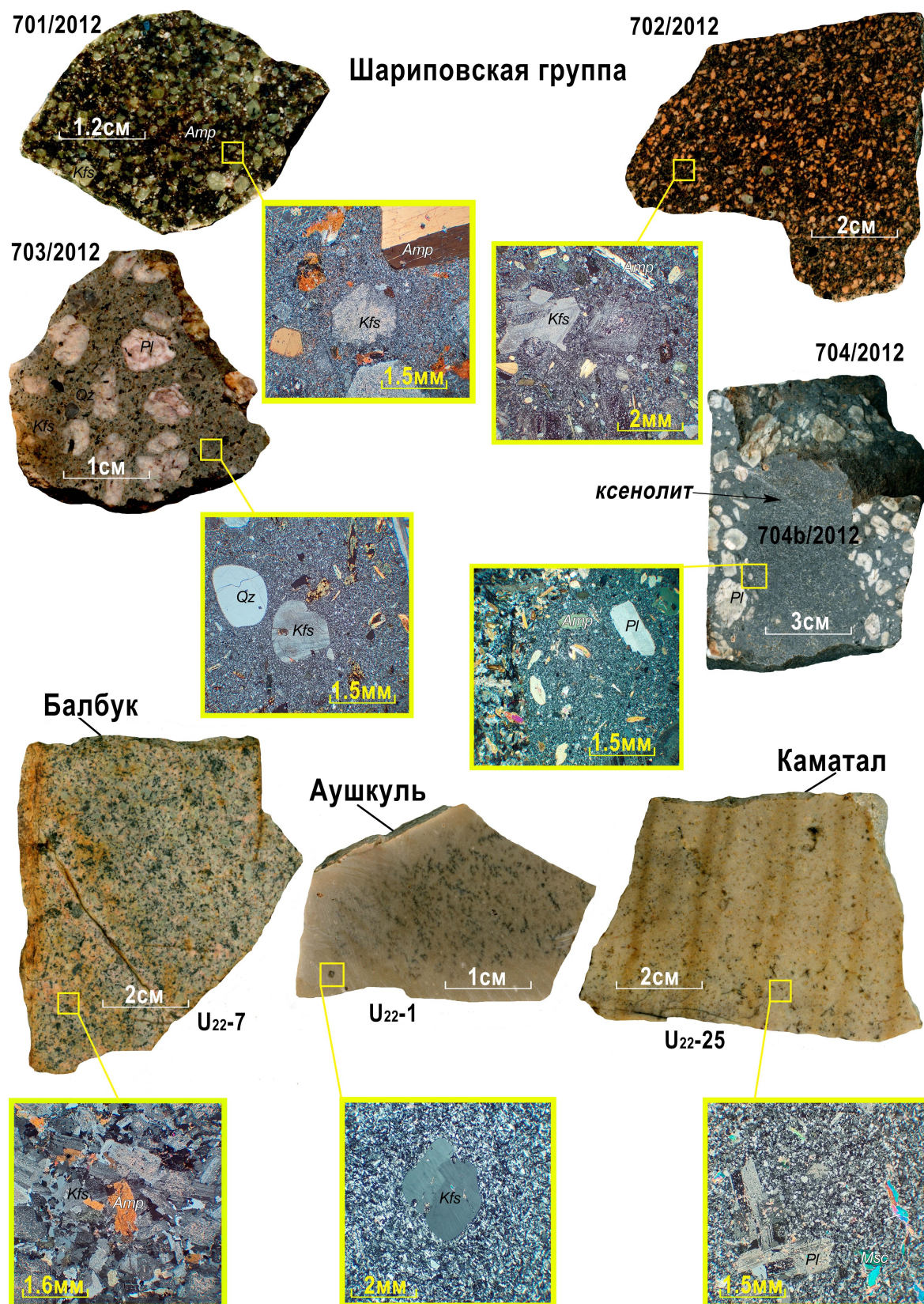
тура неравномернозернистая, где калиевые минералы образуют ксеноморфные зерна, а мафические – субидиоморфные и идиоморфные. В Балбукском массиве также не сохранился первичный плагиоклаз (см. рис. 3б), найден реликт флогопита (см. рис. 3г), который обычно мусковитизирован. Первичный амфибол отвечает магнезиогорнблендиту (см. рис. 3в), но более широко развит вторичный амфибол – актинолит, образующий частичные или полные псевдоморфозы по зернам раннего амфибола.

Породы массивов Аушкуль и Каматал визуально почти не различимы, поскольку близки по петрографическим особенностям и сложены тонкозернистыми гранит-порфирами. Однородная основная масса выполнена ксеноморфными кристаллами (размером  $50 \pm 20$  мкм) альбита, кварца, калиевого полевого шпата и небольшого количества мусковита (вторичного по биотиту?). Порфировые вкрапленники, занимающие <2 об. %, представлены округлыми зернами кварца и лейстами измененного плагиоклаза, а в аушкульских гранит-порфирах присутствует и КПШ. В последних сохранился первичный олигоклаз (см. рис. 3б). В породах обоих массивов найдены характерные структуры разложения биотита, представленные псевдоморфозами хлорита или мусковита с пластинчатым сфеном и мелкими (<20 мкм) пластинчатыми и хлопьевидными выделениями рутила, пиррофанита, манганоильменита и РЗЭ-содержащих минералов: в Каматале обычно алланита, а в Аушкуле – минералов надгруппы монацита (Fe-Th-Sa фазы, близкие к хаттониту и чералиту) и продуктов их гидратации. Отметим, что вторичный мусковит из аушкульских гранит-порфиров богаче примесью Fe, чем в Каматале (см. рис. 3г). В обр.  $U_{18}$ -86 из краевой части массива Каматал обнаружены наложенные низкотемпературные минеральные ассоциации – пирит, ярозит, натроярозит, рутил и др. Ярозит и натроярозит локализованы в виде жилок или мелкодисперсных скоплений, остальные образуют тонкую расседоточенную вкрапленность.

### Геохимия

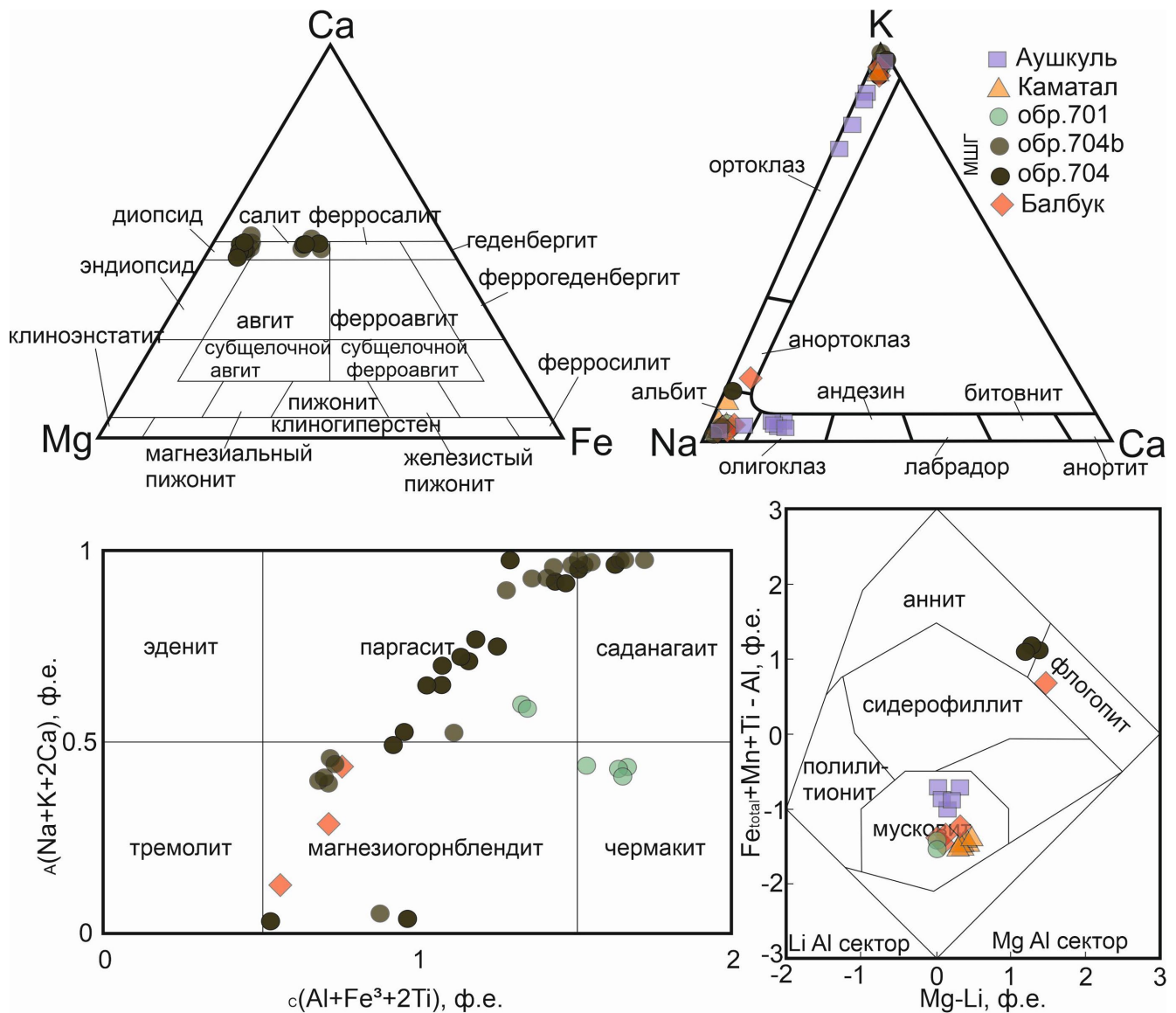
Химический состав изученных пород Балбукского ареала приведен в табл. 1. На TAS-диаграмме расположение точек в целом согласуется с диагностированными по методу оптической микроскопии монцонитами и гранитами (рис. 4а). Но порода из обр. 703, содержащая кварц во вкрапленниках, попадает в область граносиенита, а обр. 704 – в область сиенита. Граниты массива Аушкуль отличаются повышенной щелочностью по сравнению с Каматалом (см. рис. 4а), при этом оба показывают принадлежность к высококалийевой серии (см. рис. 4б). Монцониты Балбукского мас-





**Рис. 2.** Изученные образцы пород Балбукского ареала с микрофотографиями (проходящий свет, скрещенные николи).

**Fig. 2.** Hand specimens of studied rocks from the Balbuk area with photomicrographs (cross polarized transmitted light).



**Рис. 3.** Классификационные диаграммы для пироксена (а) (Morimoto, 1988); полевых шпатов (б) (Wittke, Sykes, 1990; Deer et al., 1992); амфиболов (в) (Hawthorne et al., 2012); слюд (г) (Tischendorf et al., 2007) из монцонитов и гранитов Балбукского ареала.

**Fig. 3.** Classification diagrams for pyroxene (a) (Morimoto, 1988); feldspars (б) (Wittke, Sykes, 1990; Deer et al., 1992); amphibole (в) (Hawthorne et al., 2012); micas (г) (Tischendorf et al., 2007) from monzonites and granites of the Balbuk area.

сива отличаются повышенной калиево-относительно МШГ, отвечая шшонитовой серии (см. рис. 4б). Отношение  $K_2O/Na_2O$  в первых составляет 0.87–1.09, а во вторых – 0.26–0.61. Согласно индексу Шенда ( $A/CNK$ )<sub>мол.</sub> монцонитоиды отвечают метаглиноземистым породам (0.73–1.03 в МШГ и 0.86–1.04 в Балбуке), а граниты – плюмазитовым (1.06–1.15 в Аушкулье и 1.22–1.55 в Каматале) (см. рис. 4в). Также первые характеризуются умеренно высокой магнезиальностью

$Mg\# (MgO/(MgO + FeO^t))_{мол.} = 0.46–0.69$ , тогда как вторые очень низкой –  $Mg\# = 0.02–0.18$ . Высокая железистость гранитов  $FeO^*(FeO_t/(FeO_t + MgO))_{мол.} = 0.82–0.98$  принципиально отличает их от монцонитов, имеющих  $FeO^* = 0.31–0.54$  (см. рис. 4г).

Монцонит-порфиры Шариповской группы петрохимически не только отличаются от монцонитов Балбукского массива, но и различаются между собой. Так, по содержанию  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$  и щелочных оксидов обр. 701 и 701b обособляются от



**Таблица 1.** Химический состав монзонитов и гранитов Балбукского ареала

**Table 1.** Chemical composition of monzonites and granites of the Balbuk area

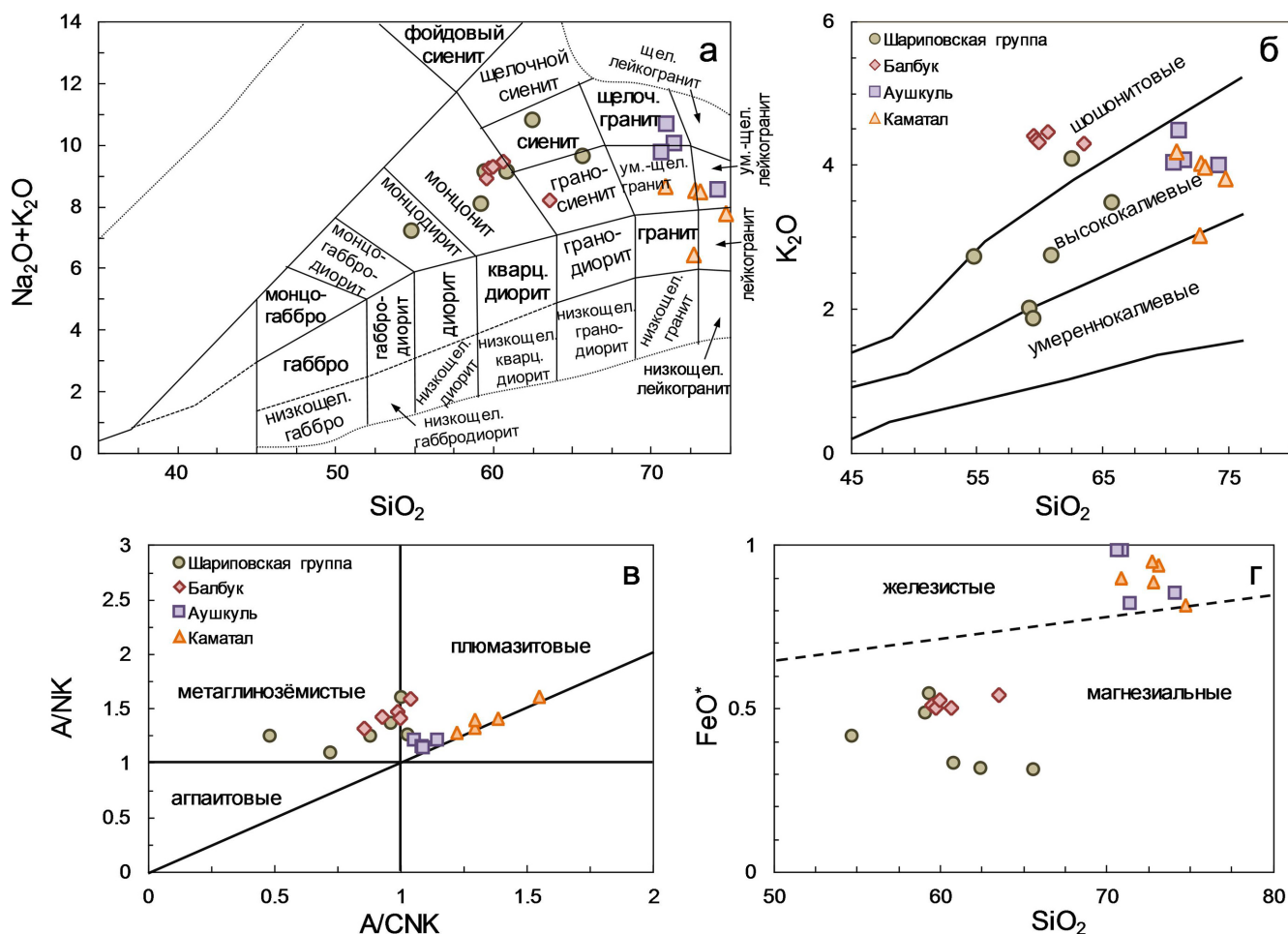
Компонент	Шариповская группа массивов						Массив Балбук				
	701	701b	702	703	704	704b	U <sub>22</sub> -5	U <sub>22</sub> -6	U <sub>22</sub> -7	U <sub>22</sub> -8	U <sub>22</sub> -9
SiO <sub>2</sub>	59.17	59.41	60.86	65.66	62.47	54.76	59.58	63.59	59.80	60.69	59.97
TiO <sub>2</sub>	0.24	0.26	0.48	0.35	0.33	0.68	0.59	0.62	0.58	0.62	0.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.41	19.05	16.82	17.51	16.81	12.91	19.25	15.78	18.76	17.08	18.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>t</sup>	5.03	5.37	4.21	1.95	1.95	7.03	4.19	4.54	4.33	4.22	4.20
MnO	0.19	0.20	0.09	0.05	0.06	0.18	0.06	0.08	0.07	0.08	0.05
MgO	2.70	2.26	4.26	2.20	2.13	5.04	2.04	1.95	2.19	2.12	1.93
CaO	3.89	3.17	3.08	1.66	4.18	8.96	3.49	3.22	3.39	3.77	2.84
Na <sub>2</sub> O	6.09	7.28	6.38	6.19	6.72	4.50	4.49	3.91	4.91	4.97	4.96
K <sub>2</sub> O	2.02	1.88	2.76	3.48	4.10	2.74	4.40	4.30	4.34	4.46	4.31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.12	0.13	0.30	0.21	0.20	0.99	0.31	0.39	0.38	0.49	0.40
S <sup>t</sup>	0.03	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01
П.п.п.	1.86	1.88	1.33	1.33	1.70	2.33	1.89	1.58	1.55	0.74	1.79
Сумма	100.76	100.89	100.59	100.60	100.65	100.20	100.28	99.95	100.31	99.26	99.07
Микроэлемент, г/т											
Li	21.00	29.00	10.90	15.60	6.30	9.40	2.50	4.00	6.30	0.25	1.50
Be	0.41	0.45	3.20	4.10	4.00	8.70	1.60	4.70	5.20	1.10	1.00
Sc	2.0	2.2	4.1	1.7	2.1	7.6	8.0	11.3	10.3	5.0	3.3
V	32	38	72	35	40	150	50	114	109	29	28
Cr	4.0	3.0	12.8	6.1	8.7	25.0	28.0	30.0	51.0	27.0	20.0
Co	6.8	7.2	11.9	5.4	6.3	21.0	7.0	10.6	11.7	5.0	4.0
Ni	7.1	5.1	12.7	5.5	7.2	10.5	17.0	20.0	24.0	16.0	16.0
Cu	5.8	20.0	12.3	5.6	11.0	16.2	110.0	439.0	102.0	70.0	90.0
Zn	29.0	37.0	67.0	52.0	48.0	68.0	40.0	73.0	54.0	24.0	17.0
Ga	4.8	5.7	17.6	15.2	13.8	11.3	17.0	16.4	15.9	12.0	11.0
Rb	44.0	42.0	58.0	95.0	78.0	52.0	73.0	86.0	97.0	41.0	37.0
Sr	358	310	988	722	840	1282	800	1189	1161	800	500
Y	7.4	8.0	11.4	6.7	8.8	22.0	9.0	17.1	12.0	6.0	5.0
Zr	35	35	131	100	125	235	70	61	37	75	53
Nb	2.2	1.7	8.7	7.3	9.0	8.4	8.0	12.4	12.4	6.0	5.2
Mo	0.008	0.007	0.006	0.004	0.010	0.009	2.900	2.300	5.300	1.200	0.500
Cs	3.00	2.60	1.50	3.40	0.60	0.84	1.20	0.82	0.71	0.36	0.34
Ba	184	228	1588	1149	954	757	900	1338	1266	1100	800
La	3.3	3.9	46.0	28.0	36.0	113.0	40.0	55.0	53.0	31.0	24.0
Ce	7.3	8.1	78.0	58.0	62.0	207.0	70.0	97.0	83.0	50.0	39.0
Pr	1.03	1.3	9.0	5.8	7.1	25.0	9.0	10.6	8.1	6.3	5.0
Nd	4.7	5.4	35.0	22.0	27.0	100.0	31.0	40.0	29.0	22.0	16.0
Sm	1.3	1.4	6.1	4.1	4.7	17.5	4.9	7.2	4.9	3.6	2.7
Eu	0.48	0.63	1.60	1.01	1.21	0.29	1.80	1.80	1.30	1.50	1.10
Gd	1.1	1.3	4.3	2.6	3.2	11.3	4.0	5.1	3.5	3.2	2.3
Tb	0.20	0.22	0.53	0.34	0.41	1.30	0.40	0.69	0.48	0.30	0.23
Dy	1.09	1.30	2.30	1.40	1.70	4.80	2.10	3.10	2.10	1.40	1.10
Ho	0.26	0.36	0.40	0.25	0.31	0.75	0.37	0.59	0.40	0.25	0.20
Er	0.82	0.96	1.11	0.69	0.83	1.90	1.00	1.60	1.15	0.70	0.60
Tm	0.124	0.200	0.140	0.087	0.111	0.200	0.140	0.210	0.140	0.090	0.080
Yb	1.20	1.40	1.14	0.74	0.86	1.60	0.90	1.80	1.21	0.60	0.50
Lu	0.170	0.250	0.150	0.094	0.118	0.190	0.130	0.200	0.150	0.090	0.080
Hf	0.95	0.93	3.10	2.60	3.00	4.70	2.20	2.10	1.50	2.10	1.60
Ta	0.024	0.022	0.250	0.230	0.270	0.190	0.500	0.820	0.750	0.420	0.330
Tl	0.10	0.14	0.37	0.68	0.23	0.17	0.32	0.36	0.39	0.17	0.16
Pb	1.8	2.3	16.6	27.0	38.0	18.5	13.0	26.0	16.5	8.0	5.0
Th	0.43	1.13	13.8	13.50	12.70	17.90	13.50	21.00	21.00	12.30	9.00
U	0.29	0.26	3.30	3.40	2.70	3.60	4.70	3.90	8.60	4.70	2.50

Таблица 1. Окончание

Table 1. Ending

Компонент	Массив Аушкуль				Массив Каматал				
	U <sub>22</sub> -1	U <sub>22</sub> -2	U <sub>22</sub> -3	U <sub>22</sub> -4	U <sub>18</sub> -83	U <sub>18</sub> -84	U <sub>18</sub> -85	U <sub>18</sub> -86	U <sub>22</sub> -25
SiO <sub>2</sub>	74.18	71.43	70.97	70.64	72.85	73.13	70.93	72.73	74.76
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.04	0.03	0.05	0.07	0.07	0.06	0.55	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.23	16.29	17.05	16.59	15.53	14.89	16.70	14.28	14.83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	1.17	1.27	1.03	1.16	1.08	1.25	1.05	2.24	0.97
MnO	0.06	0.06	0.01	0.03	0.03	0.05	0.01	0.02	0.03
MgO	0.10	0.14	<0.01	<0.01	0.07	0.04	0.06	0.06	0.11
CaO	0.90	0.40	0.27	0.34	0.11	0.26	0.07	0.18	0.45
Na <sub>2</sub> O	4.55	5.97	6.20	5.72	4.50	4.50	4.48	3.40	3.95
K <sub>2</sub> O	4.00	4.08	4.49	4.05	4.03	3.97	4.18	3.02	3.82
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.01	<0.05	<0.05	<0.05	0.10	0.12	0.10	0.08	<0.1
S <sup>†</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.02	0.33	0.01
П.п.п.	0.18	0.60	0.72	0.58	1.00	1.28	2.34	2.68	1.10
Сумма	99.43	100.28	100.78	99.17	100.02	99.93	100.55	100.11	100.13
Микроэлементы (г/т)									
Li	4.7	4.0	3.0	6.0	2.0	2.4	2.3	5.2	4.1
Be	6.2	5.4	5.9	5.8	2.1	2.4	2.0	6.9	2.3
Sc	3.9	3.0	3.7	4.4	2.5	2.1	3.7	3.7	3.9
V	7	7	7	6	13	18	13	17	5
Cr	16	40	40	38	6	12	3	39	14
Co	0.8	1.3	1.0	0.9	0.6	1.2	0.5	1.1	0.8
Ni	8.3	8.0	5.7	6.4	2.6	3.1	1.4	7.9	4.2
Cu	9.6	17.9	13.5	13.9	4.3	3.7	2.0	12.7	22.2
Zn	25.9	34.3	24.3	25.2	26.1	23.4	22.8	31.7	27.3
Ga	22.4	21.9	21.5	22.0	17.1	16.5	17.2	25.5	17.5
Rb	244	222	238	235	112	112	119	229	130
Sr	144	97	101	102	126	105	82	175	130
Y	6	7	5	5	3	3	2	7	4
Zr	42	43	40	42	27	26	26	46	27
Nb	17	18	18	18	4	4	4	20	4
Mo	0.24	0.24	0.20	0.14	0.15	0.22	0.12	0.32	0.29
Cs	6.89	3.85	3.54	6.18	2.41	2.82	2.10	8.53	2.44
Ba	51	63	70	58	579	892	695	86	783
La	0.9	0.9	0.9	0.7	9.3	6.0	5.7	1.1	10.1
Ce	2.0	2.4	2.1	1.7	19.9	14.7	13.9	2.5	22.2
Pr	0.3	0.3	0.3	0.3	2.3	1.6	1.5	0.3	2.6
Nd	1.3	1.4	1.4	1.2	8.5	5.7	5.8	1.6	9.6
Sm	0.7	0.7	0.6	0.5	1.8	1.4	1.2	0.7	2.1
Eu	0.19	0.18	0.16	0.14	0.58	0.72	0.47	0.23	0.73
Gd	0.82	0.82	0.71	0.64	1.35	1.07	0.93	0.89	1.66
Tb	0.17	0.16	0.15	0.13	0.17	0.14	0.13	0.20	0.21
Dy	1.16	1.11	0.94	0.92	0.84	0.80	0.61	1.26	1.18
Ho	0.16	0.16	0.13	0.13	0.10	0.09	0.08	0.18	0.13
Er	0.50	0.48	0.39	0.39	0.24	0.24	0.18	0.52	0.33
Tm	0.08	0.07	0.06	0.06	0.03	0.03	0.02	0.08	0.05
Yb	0.54	0.54	0.40	0.45	0.19	0.22	0.16	0.62	0.29
Lu	0.07	0.08	0.06	0.06	0.03	0.03	0.02	0.09	0.04
Hf	3.9	3.9	3.6	3.8	1.9	1.9	1.9	4.5	1.9
Ta	1.34	1.34	1.31	1.38	0.35	0.37	0.37	1.62	0.36
Pb	57.1	48.7	33.2	35.6	17.9	20.1	16.0	67.2	24.3
Th	5.6	4.9	4.3	4.9	5.3	5.4	5.3	6.3	8.8
U	6.6	3.5	2.7	2.0	1.4	1.2	1.1	7.4	0.6

Примечание. Все железо представлено в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>†</sup>, вся сера представлена в виде S<sup>†</sup>.Note. All iron is presented as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>†</sup>, all sulfur as of S<sup>†</sup>.



**Рис. 4.** Классификационные петрохимические диаграммы для монцонитов и гранитов Балбукского ареала.

а – TAS (Шарпенюк и др., 2013); б –  $\text{SiO}_2$ – $\text{K}_2\text{O}$  (Peccherillo, Taylor, 1976); в –  $\text{A/CNK}$ – $\text{A/NK}$  (Maniar, Piccoli, 1989); г –  $\text{SiO}_2$ – $\text{FeO}^*$  (Frost et al., 1999).  $\text{FeO}^* = \text{FeO}_t / (\text{FeO}_t + \text{MgO})$ .

**Fig. 4.** Classification petrochemical diagrams for monzonites and granites of the Balbuk area.

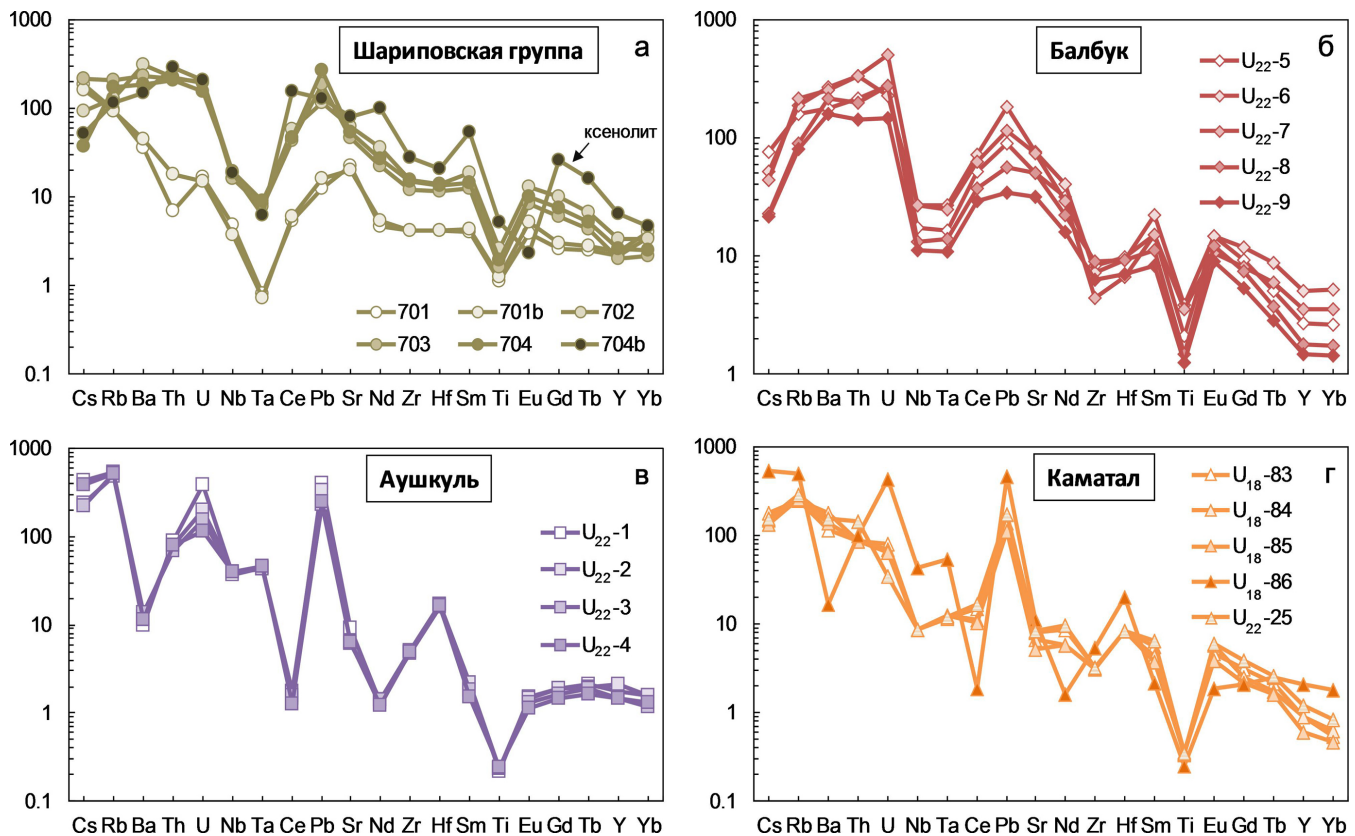
а – TAS (Sharpenok et al., 2013); б –  $\text{SiO}_2$ – $\text{K}_2\text{O}$  (Peccherillo, Taylor, 1976); в –  $\text{A/CNK}$ – $\text{A/NK}$  (Maniar, Piccoli, 1989); г –  $\text{SiO}_2$ – $\text{FeO}^*$  (Frost et al., 1999).  $\text{FeO}^* = \text{FeO}_t / (\text{FeO}_t + \text{MgO})$ .

обр. 702, 703 и 704 двух других опробованных массивов, а также от обр. 704b монцодиорита из ксенолита. Микроэлементный состав подтверждает геохимическое разнообразие пород МШГ. Спектры нормированного распределения микроэлементов показывают три геохимические группы шариповских монцонит-порфиров, первую из которых образует массив с обр. 701 и 701b, вторую – 702, 703 и 704, а третью – монцодиоритовый ксенолит в массиве Шарип. Первая группа наиболее бедна примесными элементами, а третья – наиболее богата, включая Sr, Ba, Y, Zr, Th (рис. 5а, 6а). На спайдер-диаграмме выявлен Nb-Ta-минимум и Pb-максимум. Породы первой группы имеют субгоризонтальное распределение спектров REE (см. рис. 6а) при величине  $(\text{La/Yb})_N = 1.87$ – $1.90$ ,  $(\text{La/Gd})_N = 2.55$  и слабой положительной европиевой аномалии:

$\text{Eu/Eu}^* = 1.22$ – $1.42$ . Вторая группа отличается сильным отрицательным уклоном спектров REE при значениях  $(\text{La/Yb})_N = 27.47$ – $28.50$ ,  $(\text{La/Gd})_N = 9.10$ – $9.57$  и  $\text{Eu/Eu}^* = 0.94$ – $0.95$ . В пробе монцодиоритового ксенолита (обр. 704b) выражена резкая отрицательная европиевая аномалия ( $\text{Eu/Eu}^* = 0.06$ ) при максимальной величине  $(\text{La/Yb})_N = 48.06$ ,  $(\text{La/Gd})_N = 8.51$ .

Относительно однородны по микроэлементному составу монцониты Балбукского массива, характеризующиеся высокими концентрациями Ba, U, Th, Pb и LREE, а также минимумами Nb-Ta и Ti на спайдер-диаграмме (см. рис. 5б). Спектры распределения REE имеют сильный отрицательный уклон (см. рис. 6б),  $(\text{La/Yb})_N = 20.80$ – $35.18$ ,  $(\text{La/Gd})_N = 8.24$ – $12.89$  и  $\text{Eu/Eu}^* = 0.90$ – $1.34$ .

Специфичное распределение микроэлементов наблюдается в гранит-порфирах Аушкульско-



**Рис. 5.** Нормированное на примитивную мантию (Lyubetskaya, Korenaga, 2007) распределение редких и рассеянных элементов в монцонитах (а, б) и гранитах (в, г) Балбукского ареала.

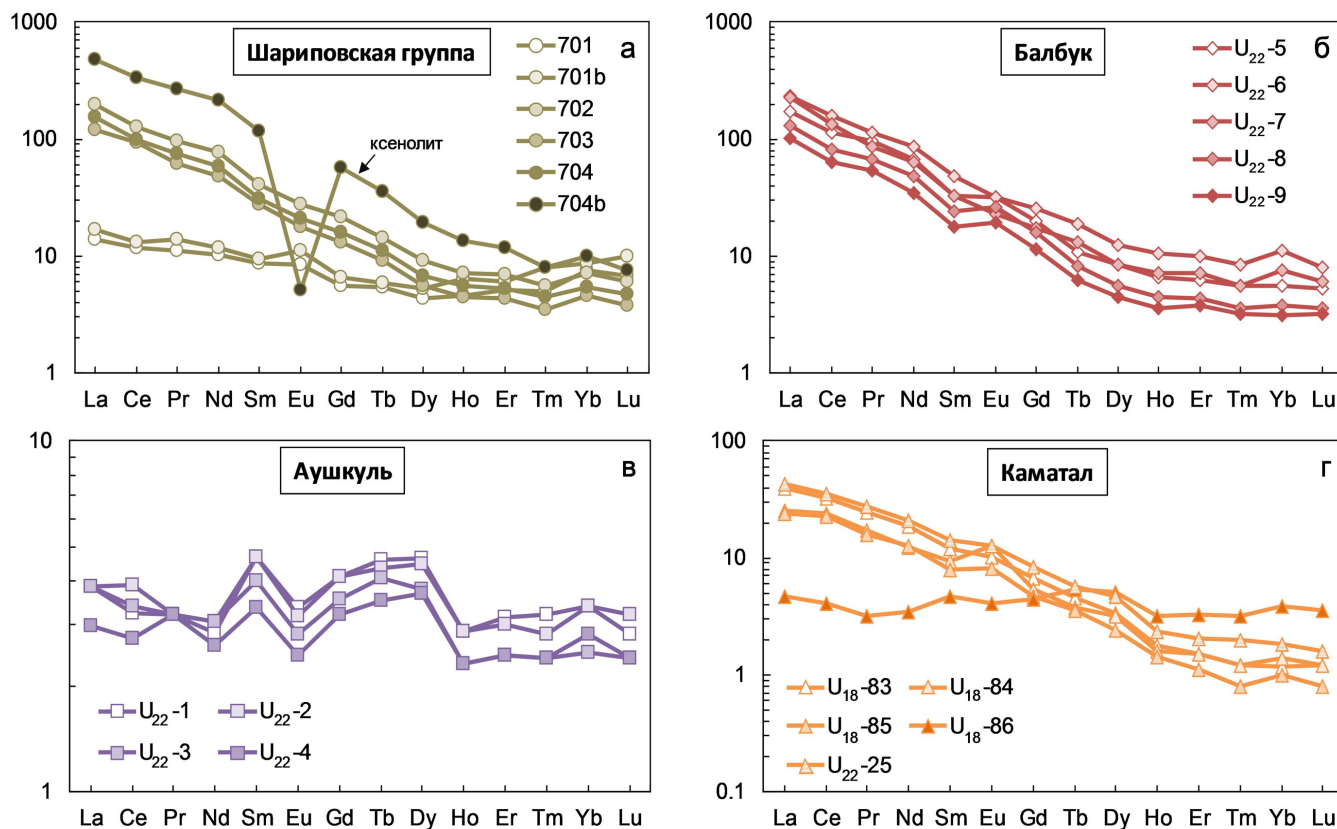
**Fig. 5.** Normalized to the primitive mantle (Lyubetskaya, Korenaga, 2007) pattern for trace elements in monzonites (а, б) and granites (в, г) of the Balbuk area.

го массива. Эти геохимически однородные породы богаты Cs, Rb и U, бедны Ba, Ti и LREE при отсутствии Nb-Ta-минимума, но ясно выраженном Pb-максимуме на спайдер-диаграмме (см. рис. 5в). Спектры распределения REE отличаются квазиплоским положением с небольшим “горбом” в области средних REE (см. рис. 6в). Величина  $(La/Yb)_N$  варьирует от 1.06 до 1.53, а  $(La/Gd)_N = 0.93–1.08$ , европиевая аномалия слабая отрицательная ( $Eu/Eu^* = 0.72–0.76$ ). Гранит-порфиры массива Каматал характеризуются более высоким содержанием LREE, а на спайдер-диаграмме неясно выражены Nb-Ta- и Zr-Hf-минимумы, но выделяется Pb-максимум (см. рис. 5г). Спектры распределения REE характеризуются отрицательным уклоном (см. рис. 6г) с  $(La/Yb)_N = 18.57–33.33$ ,  $(La/Gd)_N = 3.70–6.50$ ,  $Eu/Eu^* = 0.78–1.39$ , кроме обр. U<sub>18</sub>-86, имеющего такой же характер распределения микроэлементов, что и породы Аушкуля. В этом образце  $(La/Yb)_N = 1.21$ ,  $(La/Gd)_N = 1.05$ ,  $Eu/Eu^* = 0.89$ . В целом нормированное распределение микроэлементов сближает гранит-порфиры Каматала с монцонитами Балбука.

### Rb-Sr и Sm-Nd изотопная систематика

Rb-Sr и Sm-Nd изотопно-геохимические исследования проведены в монцонит-порфирах одного из малых массивов Шариповской группы (обр. 701/2012, см. рис. 1б) и гранит-порфирах массива Каматал (обр. U<sub>18</sub>-83–86, см. рис. 1б). В образце 701/2012 измерены изотопные отношения в валовой пробе, матрице без порфировых вкрапленников, а также монофракциях фенокристаллов КППШ, плагиоклаза и амфибола (табл. 2). В массиве Каматал измерены валовые пробы из южной части интрузии (табл. 3), поскольку тонкозернистое строение гранит-порфиров со сложным сростанием составляющих фаз не позволяет собрать мономинеральные фракции.

На диаграмме  $^{87}Rb/^{86}Sr$ – $^{87}Sr/^{86}Sr$  (рис. 7а) показана эррохрона, построенная для пяти измеренных проб из обр. 701/2012 – с возрастом  $350.0 \pm 39.6$  млн лет (СКВО = 460) и две параллельные изохроны: на первую ложатся точки матрицы породы и фенокристаллов измененного плагиоклаза ( $354.5 \pm 2.2$  млн лет, СКВО = 1), на вторую – валовой пробы,



**Рис. 6.** Нормированное на хондрит (Lyubetskaya, Korenaga, 2007) распределение редкоземельных элементов в монзонитах (а, б) и гранитах (в, г) Балбукского ареала.

**Fig. 6.** Chondrite-normalized (Lyubetskaya, Korenaga, 2007) pattern for rare earth elements in monzonites (a, б) and granites (в, г) of the Balbuk area.

фенокристаллов амфибола и КППШ ( $354.2 \pm 1.4$  млн лет, СКВО = 0.0062). Значения  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$  двух изохрон 0.703582 и 0.703809 свидетельствуют о незначительном привносе радиогенного стронция, вероятно при метасоматическом изменении. Таким образом, возраст монзонит-порфиров определяется величиной  $354.2 \pm 1.4$  млн лет.

Sm-Nd изотопные данные из тех же проб не позволяют построить изохрону, хотя контраст по величинам  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  в целом отражает псевдоизохронную зависимость. В рассматриваемой серии “выпадает” навеска плагиоклаза, для которой наблюдается смещение корреляции между значениями Sm/Nd и  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ , тогда остальные пробы образуют 100%-ю корреляцию. Не учитывая плагиоклаз, а также учитывая большую погрешность измерений для навесок амфибола и КППШ, Sm-Nd эррохронный возраст рассчитывается на  $456 \pm 143$  млн лет (СКВО = 2.9,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_0 = 0.51233 \pm 0.00014$ ). Без учета валовой пробы данные для Kfs, Amp и MR пересчитываются на эррохронный возраст  $360 \pm 198$  млн лет (СКВО = 3.9,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_0 = 0.5124 \pm 0.0020$ ). Обе рассчитанные величины перекры-

ваются с Rb-Sr возрастом  $354.2 \pm 1.4$  млн лет. Причины возможных нарушений первичных Sm/Nd отношений рассмотрены в подразделе “Обсуждение”. Величина  $\epsilon\text{Nd}_0$  во всех пробах варьирует от 3.95 (вал) до 10.29 (см. табл. 2). Рассчитанный для валовой пробы Nd-модельный возраст по двухстадийной модели составляет 798 млн лет (поздний рифей).

Для трех валовых проб гранит-порфиров массива Каматал получена изохрона, определяющая его возраст  $304 \pm 29$  млн лет с отношением  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0.70500$ , СКВО = 1.2 (см. рис. 76). Значения  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{304} = 0.70739$  в пробе U<sub>18</sub>-86 (измененный гранит с наложенной Ti-Fe-S минерализацией) резко отличают ее от остальных проб массива. Поэтому она не попадает на изохрону, но рассчитанная эррохронная зависимость с возрастом  $199 \pm 10$  млн лет (СКВО = 190), вероятно, дает информацию о времени наложения метасоматических процессов с сильным привносом радиогенного стронция.

Полученные Sm-Nd изотопные данные для Каматала не позволяют построить изохронную зависимость, поскольку пробы имеют очень близкую

**Таблица 2.** Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные для монзонит-порфира (обр. 701/2012) интрузии Шариповской группы Балбукского ареала**Table 2.** Rb-Sr and Sm-Nd isotope data for monzonite porphyry (sample 701/2012) of the Sharip group intrusion from the Balbuk area

Rb-Sr							
Проба	Rb, г/т	Sr, г/т	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(354)}$
WR	65	487	0.38338	0.000061	0.70548	0.000011	0.70355
Pl	106	378	0.80820	0.000104	0.70782	0.000007	0.70375
Kfs	163	469	1.00491	0.000353	0.70857	0.000005	0.70351
Amp	6	110	0.15740	0.000079	0.70436	0.000006	0.70357
MR	36	497	0.21074	0.000044	0.70486	0.000006	0.70380
Sm-Nd							
Проба	Nd, г/т	Sm, г/т	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(354)}$ $\epsilon\text{Nd}_{(354)}$
WR	7.3	1.4	0.113267	0.000053	0.512647	0.000026	0.512385 3.95
Pl	1.9	0.5	0.147954	0.000023	0.513052	0.000026	0.512709 10.29
Kfs	0.8	0.2	0.156920	0.000048	0.512791	0.000101	0.512427 4.79
Amp	4.8	1.9	0.249241	0.000140	0.513104	0.000077	0.512526 6.72
MR	4.8	1.1	0.139764	0.000029	0.512784	0.000017	0.512460 5.43

Примечание. WR – вал породы, Pl – фенокристаллы измененного плагиоклаза, Kfs – фенокристаллы калиевого полевого шпата, Amp – фенокристаллы амфибола, MR – основная масса без порфировых вкрапленников.

Note. WR – whole rock, Pl – altered plagioclase phenocrysts, Kfs – potassium feldspar phenocrysts, Amp – amphibole phenocrysts, MR – phenocryst-free matrix.

величину  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ . Значения  $\epsilon\text{Nd}_{(0)}$  3.5–4.8 (6.3 в пробе U<sub>18</sub>-86) (см. табл. 3) перекрещиваются со значением  $\epsilon\text{Nd}_{(0)} = 3.9$  для монзонит-порфира. Рассчитанный Nd-модельный возраст по двухстадийной модели 684–799 млн лет близок к таковому (по нижнему пределу) для монзонит-порфира из интрузии МШГ с обр. 701.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Проблемы геохронологии пород Балбукского ареала

Породы балбукского комплекса ранее датировались различными изотопными методами в ходе геолого-съемочных (Анисимов и др., 1983; Жданов и др., 2003) и фундаментальных научных работ (Горожанин, 1995, 1998). В отчете (Анисимов и др., 1983) приведены следующие датировки: для пород Балбукского массива Pb-Pb методом по двум пробам –  $279 \pm 20$  и  $298 \pm 20$  млн лет; для пород Аушкульского массива K-Ar методом по пяти пробам – от  $250 \pm 5$  до  $285$  млн лет. В работе (Горожанин, 1995) опубликован Rb-Sr изохронный возраст Балбукского массива ( $317 \pm 32$  млн лет) и Rb-Sr эррохронный возраст Аушкульского массива ( $305 \pm 86$  млн лет). В отчете (Жданов и др., 2003) приведены U-Pb датировки по циркону:  $363 \pm 21$  и  $346.7 \pm 7.1$  млн лет для сиенитов;  $330 \pm 2$  млн лет для квар-

цевых монзонит-порфиров. При этом не указаны названия датированных массивов, т. е. принадлежность к балбукскому комплексу неоднозначна. В этой же работе авторы предположили, что пермские датировки пород связаны с наложенными магматическими и метаморфическими процессами. Например, пермский возраст ( $266 \pm 11$ , Rb-Sr) получен для околорудных метасоматитов из месторождения Малый Каран, связанного с сиенитами балбукского комплекса (Знаменский и др., 2014).

Полученные нами новые Rb-Sr датировки показали, что монзонит-порфиры одного из малых массивов Шариповской группы (обр. 701, см. рис. 16) по возрасту ( $354.2 \pm 1.4$  млн лет) в пределах ошибки совпадают с гранодиоритами петропавловского комплекса ( $347.4 \pm 7.8$  млн лет, Rb-Sr) Ахуново-Петропавловского ареала (Жданов и др., 2003). Относительно близкий Rb-Sr изохронный возраст имеет дифференцированная от габбро до сиенитов серия пород Верхнеуральского массива –  $362 \pm 9$  млн лет, более молодой – гранодиориты Заматихинского (Полосинского) массива –  $346 \pm 1$  млн лет – Верхнеуральско-Кассельского ареала (Салихов, Митрофанов, 1994). Гранит-порфиры массива Каматал ( $304 \pm 29$  млн лет) по возрасту совпадают с гранитоидами Ахуново-Петропавловского ареала ( $294.1 \pm 1$ ,  $306.5 \pm 1$  млн лет, U-Pb;  $304 \pm 4.8$ ,  $306.4 \pm 1.4$ ,  $306.5 \pm 1.7$ ,  $306.8 \pm 1.8$  млн лет, Rb-Sr) (Жданов и др., 2003) и Аушкуль-



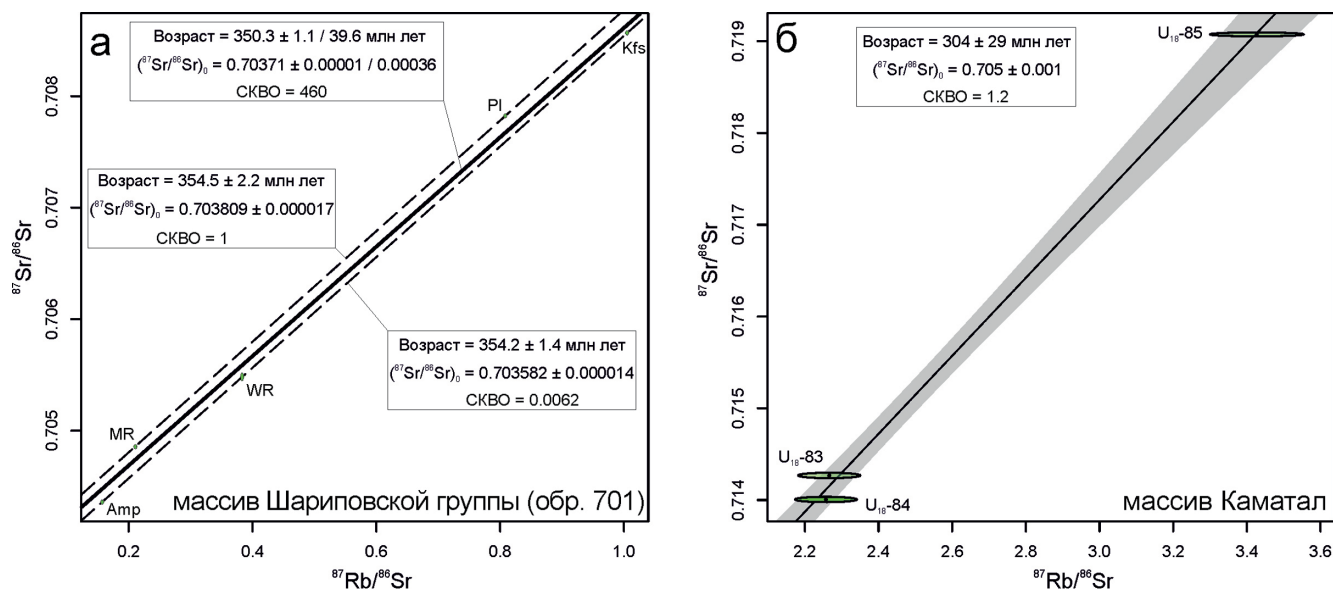
**Таблица 3.** Rb-Sr и Sm-Nd изотопные данные для гранитов массива Каматал Балбукского ареала

**Table 3.** Rb-Sr and Sm-Nd isotopic data for the Kamatal massif granites of the Balbuk area

Rb-Sr							
Проба	Rb, г/т	Sr, г/т	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(304)}$
U <sub>18</sub> -83	95	122	2.25731	0.03386	0.71401	0.000012	0.70424
U <sub>18</sub> -84	96	123	2.26611	0.03399	0.71427	0.000012	0.70447
U <sub>18</sub> -85	97	82	3.42715	0.05141	0.71907	0.000008	0.70424
U <sub>18</sub> -86	55	116	1.36650	0.02050	0.71330	0.000012	0.70739
Sm-Nd							
Проба	Nd, г/т	Sm, г/т	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(304)}$
U <sub>18</sub> -83	10.5	2.2	0.12950	0.00039	0.51275	0.000010	0.512492
U <sub>18</sub> -84	9.0	1.9	0.12999	0.00039	0.51275	0.000009	0.512491
U <sub>18</sub> -85	5.6	1.3	0.13769	0.00041	0.51270	0.000020	0.512426
U <sub>18</sub> -86	11.1	2.2	0.12201	0.00037	0.51281	0.000020	0.512567

ского массива ( $305 \pm 86$  млн лет). Rb-Sr возраст –  $317 \pm 32$  млн лет – Балбукского массива оказывается промежуточным для указанных монцонитоидов и гранитоидов. Учитывая большую ошибку, верхний предел возраста (349 млн лет) перекрывается с таковым гранодоритов петропавловского комплекса и Заматохинского (Полосинского) массива. Отметим, что в диапазоне около 340–325 млн лет, по-

лученном по разнообразным изотопным датировкам, на Южном Урале сформировалась Магнитогорская габбро-гранитовая серия, распространенная южнее – в основном в пределах Магнитогорско-Богдановской рифтогенной структуры (Ферштатер, 2013; Салихов и др., 2019). Иногда к этой серии относят и массивы Сыростанско-Тургорского гранитоидного ареала, соответствующего по



**Рис. 7.** Rb-Sr изохроны для монцонит-порфира (а) и гранит-порфира (б) Балбукского ареала.

WR – вал породы (обр. 701/2012), Pl – фенокристаллы измененного плагиоклаза, Kfs – фенокристаллы калиевого полевого шпата, Amp – фенокристаллы амфибола, MR – основная масса без порфировых вкрапленников; U<sub>18</sub>-83–85 – валовые пробы.

**Fig. 7.** Rb-Sr isochrones for monzonite porphyry (a) and granite porphyry (b) of the Balbuk area.

WR – whole rock (sample 701/2012), Pl – altered plagioclase phenocrysts, Kfs – potassium feldspar phenocrysts, Amp – amphibole phenocrysts, MR – phenocryst-free matrix; U<sub>18</sub>-83–85 – bulk samples.



U-Pb возрастным датировкам 334–327 млн лет и находящегося севернее Балбукского ареала. Однако в вещественном плане породы Балбукского массива наиболее близки именно к высококалийным щелочным и субщелочным породам Верхнеуральско-Кассельского и Ахуново-Петропавловского ареалов, в том числе по  $K_2O/Na_2O$  отношению ( $\geq 1$ ) и величине  $I_{Sr}$  (0.70422 в массиве Балбук, 0.70411 в Заматохинском (Полосинском) и 0.70450 в Верхнеуральском массивах (Горожанин, 1998)). В гранитоидах Магнитогорской серии  $K_2O/Na_2O$ , как правило,  $< 1$ , а  $I_{Sr} < 0.704$  (Горожанин, 1998; Ферштатер, 2013; Салихов и др., 2019).

Таким образом, этапы проявления габбро-диорит-монцит-сиенитового и гранит-лейкогранитового магматизма северной части Магнитогорской мегазоны (и сопредельной зоне ГУР), включая Верхнеуральский, Ахуново-Петропавловский и Балбукский ареалы, отвечают диапазонам 363–346 и 307–294 млн лет соответственно. Столь значительный временной разрыв с большой вероятностью свидетельствует о разных геотектонических условиях проявления монцититового и гранитового магматизма. Следовательно, их отнесение к единому балбукскому комплексу противоречит критериям единого магматического комплекса (Петрографический кодекс, 2009), т. е. неправомерно. Также важно отметить, что, судя по имеющимся данным, породы Магнитогорской серии (около 340–325 млн лет) в северной части мегазоны имеют ограниченное распространение.

### Проблемы типизации гранитоидов Балбукского ареала

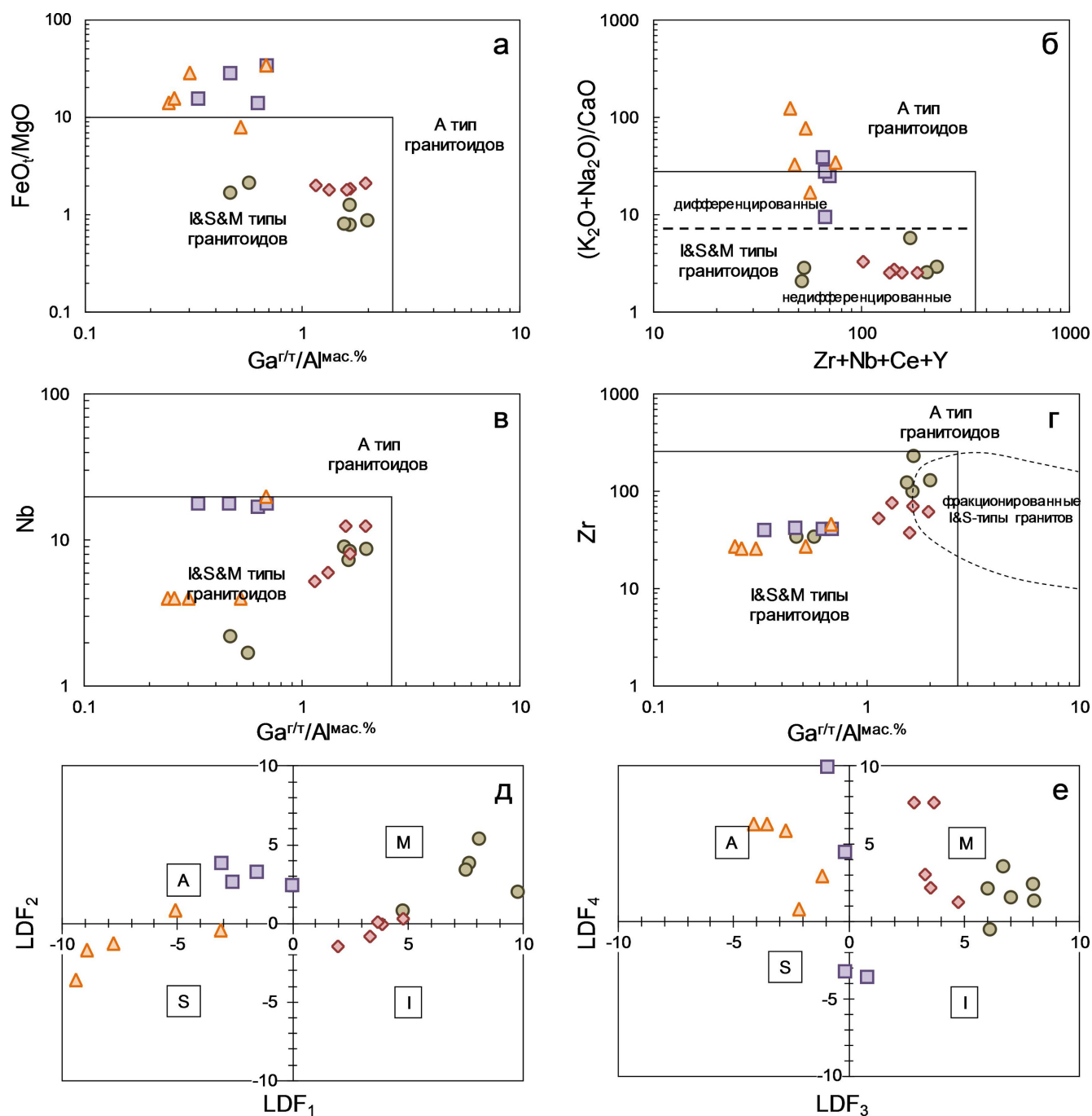
Разнообразные породы Балбукского ареала (ранее комплекса) обычно рассматривались как продукты гранитоидного магматизма ввиду особенностей их вещественного состава и отсутствия в ассоциации базитов (Салихов и др., 2019). Типизация изученных пород по алфавитной классификации (Chappell, White, 1974) неоднозначна. Геохимические характеристики ( $ASI = 0.48–1.04$ ,  $Mg\# = 0.45–0.69$ ,  $K_2O/Na_2O = 0.26–1.09$ ,  $Rb/Sr = 0.04–0.13$ ,  $I_{Sr} = 0.70355–0.70422$ ) и анализ дискриминационных диаграмм (рис. 8) указывают на близость монцититов к гранитоидам М- и I-типов. Однако типичные М-граниты, происхождение которых связывают либо с дифференциацией базальтовых магм, либо с частичным плавлением субдущированной плиты, отличаются низким содержанием  $K_2O$  при низких  $K_2O/Na_2O$  отношениях и обычным отсутствием КППШ в породах (Скляров и др., 2001). При этом совместное накопление Rb и Th, свойственное изученным монцититам, типично для I-гранитов (Chappell, 1999). Поэтому более предпочтительным выглядит отнесение монцититов к I-типу гранитов. Геохимические особенности ашкульских и ка-

маталских гранитов отражают смешанные признаки А- и I&S-гранитов, причем, судя по диаграммам на рис. 8д, е “доля” S-компонента выше для массива Каматал, обладающего высокой величиной  $(A/CNK) > 1.2$ .

Петрохимические особенности изученных гранитов (повышенная железистость, низкое количество Mg и Ca) согласуются с характеристиками А-гранитов, тогда как микроэлементный состав (см. рис. 8в, г) (низкие концентрации высокочarged элементов, отсутствие отрицательной Eu-аномалии, умеренное количество Ga,  $Rb/Sr = 0.55–2.88$ ) им не отвечает (Whalen et al., 1987; Eby, 1990, 1992). Низкие содержания Ca и Mg, возможно, связаны с метасоматическими изменениями пород, приведшими к частичному выносу этих элементов при серицитизации плагиоклаза и биотита. Изотопный состав стронция  $I_{Sr} = 0.70424–0.70447$  для Каматала и  $I_{Sr} = 0.70545$  для Ашкулья (Горожанин, 1995), но в одной из проб ( $U_{18-86}$ ), приуроченных к Каматалу, величина  $I_{Sr} = 0.70739$ . Большая часть значений находится ниже “критического” предела  $I_{Sr} = 0.706$ , характерного для S-гранитов (Chappell, White, 1974). Хотя позднее Б. Чаппелл и А. Уайт указали, что данный изотопный критерий работает не всегда (Chappell, White, 2001), и это может быть связано с гетерогенностью источника S-гранитов, имеющих низкий  $I_{Sr}$ . Слабая негативная корреляция или отсутствие корреляции между Rb и Th, свойственное изученным гранит-порфирам, типично для S-гранитов (Chappell, 1999). Таким образом, гранит-порфиры Ашкулья и Каматала могут быть примером фракционированных S-гранитов, имеющих либо гетерогенный источник, либо метасоматический, но обладающий низким содержанием радиогенного стронция.

### Происхождение и эволюция родоначальных магм для монцититов и гранитов Балбукского ареала

Происхождение таких пород, как монцититы и сиениты, связывается с частичным плавлением метасоматизированной литосферной мантии (флогопитовых перидотитов) (Carvalho et al., 2014; Gahlan et al., 2016; Носова и др., 2019) или с гибридными расплавами, полученными при взаимодействии мантийных и коровых выплавов (Jung et al., 2005; Peng et al., 2008; Lopez de Luchi et al., 2017). Субщелочные и щелочные граниты связываются как с глубоким фракционированием мантийных или коровых магм (Su et al., 2007), так и с плавлением коры при анатексисе и палингенезе (например, Siedner, 1965; Kuang et al., 2021). Геохимические особенности изученных монцититов и гранит-порфиров указывают на коровые источники магм (рис. 9а). Составы монцититов согласуются с частичным плавлением метабазитового источ-



**Рис. 8.** Дискриминационные диаграммы для монцонитов и гранитов Балбукского ареала.

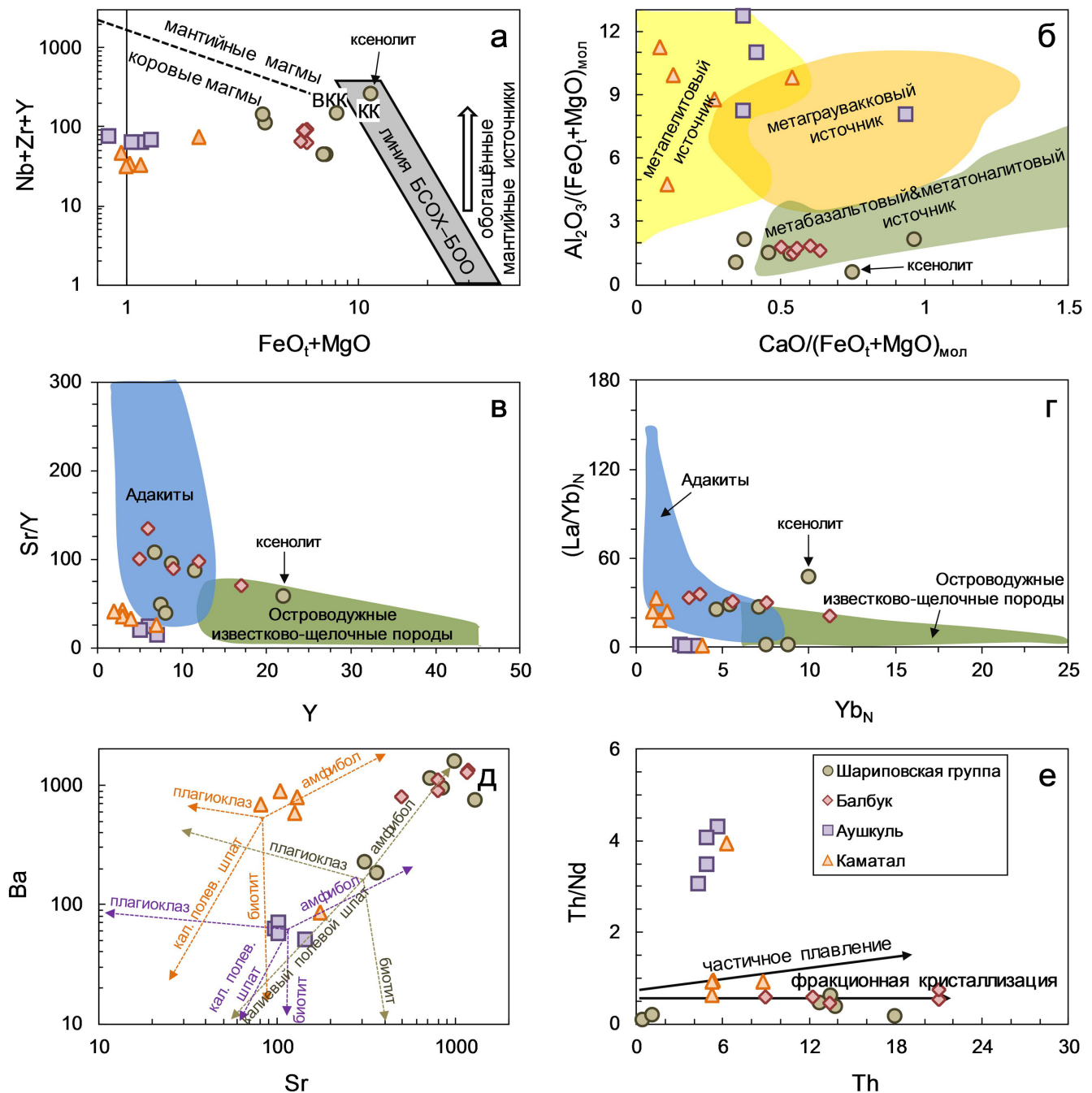
а–г – (Whalen et al., 1987); д–е – (Misra, Sarkar, 1991). Поле фракционированных гранитов – (Wu et al., 2017).

**Fig. 8.** Discrimination diagrams for monzonites and granites of the Balbuk area.

а–г – (Whalen et al., 1987); д–е – (Misra, Sarkar, 1991). The fractionated granite field – (Wu et al., 2017).

ника, тогда как для гранит-порфиров предпочтителен метаосадочный источник (рис. 9б). Происхождение монцодиоритов, обнаруженных в виде ксенолитов в Шариповском массиве монцонит-порфиров, по всей видимости, связано с самостоятель-

ным более ранним и глубоко дифференцированным базитовым расплавом, имеющим более выраженные мантийные признаки. Обр. 704b из ксенолита ложится на линию мантийной последовательности (см. рис. 9а). Отметим, что породы такого со-



**Рис. 9.** Дискриминационные и эволюционные геохимические диаграммы для монзонитов и гранитов Балбукского ареала.

а –  $\text{FeO} + \text{MgO}$  (мас. %) –  $\text{Nb} + \text{Zr} + \text{Y}$  (г/т) (Laurent et al., 2014); б –  $\text{CaO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{FeO} + \text{MgO})$  (мол. %) (Patiño-Douce, 1999); в –  $\text{Y} - \text{Sr}/\text{Y}$  (г/т); г –  $\text{Yb}_N - (\text{La}/\text{Yb})_N$  (г/т) (Defant, Drummond, 1990); д –  $\text{Sr} - \text{Ba}$  (г/т); тренды дифференциации минералов рассчитаны по формуле:  $C_i = \frac{F^{(Kd-1)}}{C_0}$ , где  $C_i$  – искомая концентрация элемента в расплаве,  $C_0$  – исходная концентрация элемента в расплаве,  $F$  – степень фракционирования,  $Kd$  – коэффициент распределения, взятый для дацитов и риолитов из работ (Philpotts, Schnetzler, 1970; Matsui et al., 1977; Nash, Crecraft, 1985; Bacon, Drit, 1988; Ewart, Griffin, 1994), исходные значения вычислены как среднее по всем пробам (Аушкуль) или использованы пробы, отвечающие наиболее примитивным составам (для Каматала и для Шариповской группы совместно с Балбуком); е –  $\text{Th} - \text{Th}/\text{Nd}$  (г/т) (Kong et al., 2018). БСОХ – базальт срединно-океанических хребтов, БОО – базальт океанических островов.

**Fig. 9.** Discrimination and evolutionary geochemical diagrams for monzonites and granites of the Balbuk area.

а –  $\text{FeO} + \text{MgO}$  (wt. %) –  $\text{Nb} + \text{Zr} + \text{Y}$  (ppm) (Laurent et al., 2014); б –  $\text{CaO}/(\text{FeO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{FeO} + \text{MgO})$  (mol. %) (Patiño-Douce, 1999); в –  $\text{Y} - \text{Sr}/\text{Y}$  (ppm); г –  $\text{Yb}_N - (\text{La}/\text{Yb})_N$  in ppm after (Defant, Drummond, 1990); д –  $\text{Sr} - \text{Ba}$  (ppm), mineral differen-

tiation trends are calculated using the formula:  $C_i = \frac{F(Kd-1)}{C_0}$ , where  $C_i$  – the desired element concentration in the melt,  $C_0$  – initial element concentration in the melt,  $F$  – fractionation degree,  $Kd$  – distribution coefficient, used for dacites and rhyolites from (Philpotts, Schnetzler, 1970; Matsui et al., 1977; Nash, Crecraft, 1985; Bacon, Druitt, 1988; Ewart, Griffin, 1994), the initial values were calculated as the average for all samples (Aushkul) or samples corresponding to the most primitive compositions were used (for Kamatal and for the Sharip group together with Balbuk);  $e$  – Th–Th/Nd (ppm) (Kong et al., 2018). BCOX – mid-ocean ridge basalts, BOO – of oceanic island basalts.

става характерны для ранних фаз Петропавловского габбро-гранитового массива в Ахуново-Петропавловском ареале (Холоднов и др., 2021а).

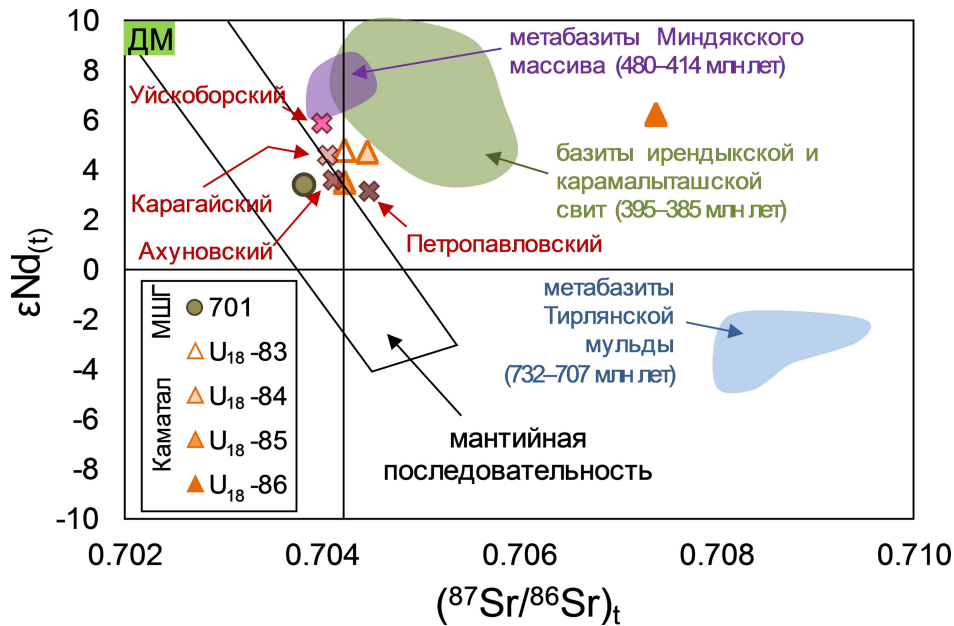
Соотношения Sr и Y наряду с высокими (La/Yb)<sub>N</sub> отношениями характеризуют изученные монзониты как адакитоподобные породы (см. рис. 9в, г). В гранит-порфирах же эти признаки практически не проявляются. Адакиты выявлены во многих орогенных поясах, а их происхождение связывают с тремя основными типами источника: 1) плавлением деламинарованной базитовой коры, 2) плавлением базитов субдуцированной океанической коры, 3) плавлением базитов утолщенной в ходе коллизии континентальной коры (Muir et al., 1995; Drummond et al., 1996; Petford, Atherton, 1996; Sajona et al., 2000; Wang et al., 2006). Относительно низкие концентрации Sr и Ni в балбукских монзонитах более типичны для адакитов, производных от магм, выплавленных из утолщенной коры (Wang et al., 2004).

Механизмы эволюции магм не были одинаковыми для всех массивов ареала. На рис. 9д представлены рассчитанные тренды фракционирования для главных породообразующих минералов. Вариации Sr и Ba в монзонитах отражают связь с фракционированием амфибола (см. рис. 9в). Гранит-порфиры массива Каматал, вероятно, также произошли из магм, претерпевших осаждение амфибола, возможно вместе с плагиоклазом. Аушкульские граниты отражают слабую связь с фракционированием полевых шпатов. Положение фигуративных точек пород на диаграмме Th–Th/Nd показывает сходство механизмов эволюции монзонитов МШГ и Балбука, а также гранит-порфиров Каматала (см. рис. 9е). В то же время гранит-порфиры Аушкуля не отражают связь с фракционированием, указывая на обедненную REE геохимическую специфику самого источника.

Полученные нами геохимические данные и геологическая ситуация предполагают, что основными источниками магм для монзонитов и гранитов балбукского комплекса могли быть метабазитовые и/или метаосадочные породные ассоциации нижней части коры, подстилающей Магнитогорский островодужный террейн (МОДТ). Согласно геологическим и геофизическим данным западное крыло Магнитогорской мегазоны тектонически надвинуто на структуры Башкирского мегантиклинория (БМА) по зоне ГУР (Жданов и др., 2003; Пучков, 2010; Аулов и др., 2015). Следовательно, в структу-

ре земной коры этого сегмента офиолиты подстилаются рифейскими вулканогенно-осадочными комплексами, обнаженными в БМА.

На диаграмме изотопных отношений Sr и Nd (рис. 10) гранит-порфиры массива Каматал близки к линии мантийной последовательности, а монзонит-порфир МШГ попадает внутрь этой линии. По изотопным отношениям изученные породы перекрываются гранитоидами Ахуново-Петропавловского ареала, формирование которых связывается с эволюцией активной континентальной окраины, возникшей после аккреции МОДТ к окраине палеоконтинента Лавруссия (Жданов и др., 2003; Холоднов и др., 2021а). Согласно расчетному модельному неодимовому возрасту гипотетический субстрат датируется 650–750 млн лет. Породы такого возраста обнажаются в зоне ГУР, например метабазиты офиолитовых массивов Нурали и Миндяк на Южном Урале (Холоднов и др., 2017). По другим данным (Пушкарев и др., 2010; Краснобаев и др., 2017; Краснобаев, Вализер, 2018), породы массивов Нурали и Миндяк существенно моложе ( $\leq 480$  млн лет). Метабазиты Миндяка относительно балбукских гранитоидов характеризуются чуть более высокой величиной  $\epsilon Nd_{304}$  при схожем  $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{304}$  (см. рис. 10). Но низкокальциевая геохимическая специфика едва ли позволяет рассматривать их в качестве основного источника для изучаемых пород. Ниже зоны ГУР развиты ранне-среднерифейские вулканы (айская, машакская, кувашская свиты) и амфиболиты (наязмская толща), обнаженные в БМА и имеющие диапазон величин  $\epsilon Nd_{304} = +0.8...+2.3$ , что несколько ниже балбукских значений. Но в них как раз присутствуют высококальциевые разновидности (Холоднов и др., 2017). К сожалению, для них отсутствуют изотопные данные по Sr. В пользу присутствия рифейских пород в источнике говорят находки в гранит-порфирах Балбукского ареала ксеногенного циркона с возрастом 1565 млн лет (Жданов и др., 2003). В западной части БМА развиты метавулканы игонинской свиты (Тирлянская мульда), возраст которых (732–707 млн лет) (Puchkov et al., 2024) попадает в диапазон модельных возрастов для гранитов Каматала. Однако эти породы характеризуются существенно более радиогенным составом стронция ( $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{304} = 0.7078–0.7094$ ) и изотопно-обогащенным неодимом ( $\epsilon Nd_{304} = -2.1...-4.7$ ) (см. рис. 10). В основном рифейские породы континентальной окраины, включая метабазиты и метао-



**Рис. 10.** Диаграмма  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t - \epsilon\text{Nd}_t$  для монцонит-порфира и гранит-порфиров Балбукского ареала.

Построена на возраст 304 млн лет с использованием данных (Scarrow et al., 2000; Spadea et al., 2002; Холоднов и др., 2021a; Puchkov et al., 2024). Красным шрифтом обозначены массивы Ахуново-Петропавловского ареала, ДМ – деплетированная мантия, МШГ – массив Шариповской группы.

**Fig. 10.** The  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t - \epsilon\text{Nd}_t$  plot for monzonite and granite porphyries of the Balbuk area.

Constructed to age 304 Ma using data from (Scarrow et al., 2000; Spadea et al., 2002; Kholodnov et al., 2021a; Puchkov et al., 2024). The massifs of the Akhunovo-Petropavlovsk area are marked in red, ДМ – depleted mantle, МШГ – massif of the Sharip group.

садочные породы, обладают контрастным по отношению к балбукским гранитоидам изотопным составом Sr и Nd ( $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{304} > 0.715$ ,  $\epsilon\text{Nd}_{304} < -6$ ) (Маслов и др., 2003; Носова и др., 2012; Горохов и др., 2019). Это не позволяет рассматривать их в качестве главных источников магмы для изучаемых монцонитов и гранит-порфиров.

Вулканыты ирендыкской и карамалыташской островодужных свит – производные надсубдукционного мантийного клина, слагающие верхнюю и среднюю части коры МОДТ, отличаются более высокой величиной  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{304} = 0.704\text{--}0.706$  и  $\epsilon\text{Nd}_{304}$  (3.8–12.9). В целом, по нашим неопубликованным данным, к ним по изотопному составу Sr и Nd очень близки и более молодые вулканогенные и терригенные породы МОДТ, формировавшиеся на островодужной стадии (380–370 млн лет назад). Отметим, что в составе ряда островодужных комплексов, например в ирендыкском ( $D_{1-2}\text{ems-ef}$ ) и шелудивогорском ( $D_3\text{f-fm}$ ), встречаются субщелочные высококальциевые разности базальтов, андезитов и трахитов (Косарев и др., 2005, 2006).

Для изученных в обр. 701 (монцонит-порфир Шариповской группы) монофракций получены контрастные значения  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  (от 0.113 в валовой навеске до 0.249 в амфиболе), позволяющие рассчитывать на изотопное Sm-Nd датирова-

ние. Но отсутствие изохронной зависимости свидетельствует о нарушении изотопной Sm-Nd системы, причиной которой могла быть специфичная метасоматическая проработка породы. Вопреки распространенному мнению об инертности Sm-Nd систем во время вторичных изменений последнее время появляется все больше свидетельств в пользу обратного. Например, установлено, что первичные Sm-Nd изотопные отношения в гнейсовом комплексе Акаста (Канада) неоднократно менялись в ходе орогенических событий (Fisher et al., 2020). На примере минералов (апатита, монацита, алланита) из гнейсов Cu-LREE-Au месторождения Си Куен (Вьетнам) показана значительная метасоматическая нарушение Sm-Nd системы (Li et al., 2018), вероятно обусловленная воздействием богатого хлором гидротермального флюида. Отметим, что в обр. 701 широко развит богатый и хлором, и фтором манганопатит. Таким образом, мы можем предположить, что метасоматическая проработка монцонит-порфира обр. 701 вызвала нарушение Sm-Nd изотопной системы, но слабо изменила Rb-Sr изотопную систему (по крайней мере практически не нарушила изохронную зависимость).

Значения  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$  и  $\epsilon\text{Nd}_i$  для обр.  $U_{18-86}$  из массива Каматал резко отличаются от основной группы (см. рис. 10), что свидетельствует о принадлеж-

ности данной пробы к другой породной ассоциации. Как уже отмечалось, в обр. U<sub>18</sub>-86 проявлена наложенная Fe-S минерализация, предположительно связанная с формированием Северо-Первомайского медно-порфирового проявления (Рахимов, 2021). Однако мы склонны полагать, что отношение массы наложенной рудной минерализации (гипотетически имеющей контрастный изотопный состав Sr) к массе гранита недостаточно для столь значительного смещения в изотопном составе относительно большинства каматалских проб. Следовательно, обр. U<sub>18</sub>-86 отражает изотопный состав другой генетической группы пород. Геохимические особенности этого образца, включая нормированное распределение на спайдер-диаграммах (см. рис. 5г; 6г) и концентрации сидерофильных элементов, близки к характеристикам пород массива Аушкуль. Это говорит о том, что в окрестностях массива Каматал развиты породы аушкульского типа, а сам массив может быть полихронным.

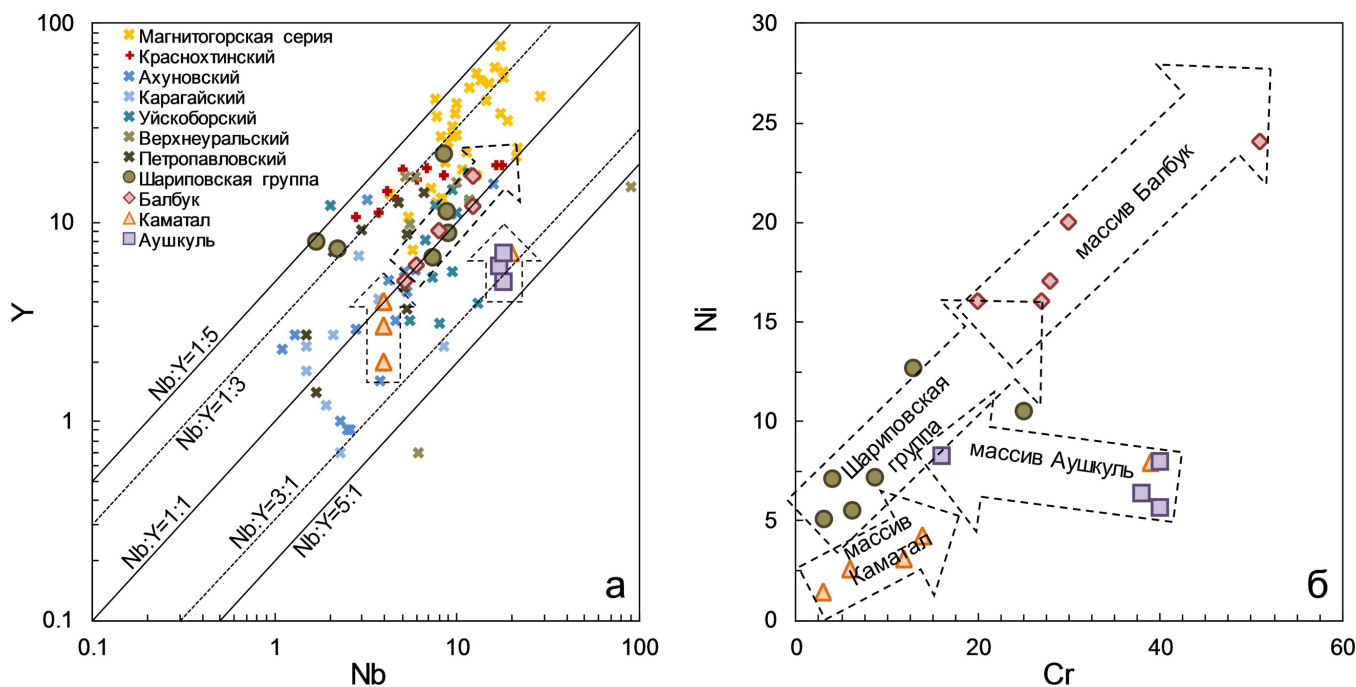
Особенности распределения микроэлементов в породах массива Аушкуль, безусловно, заслуживают отдельного внимания. Спектры распределения REE схожи с таковыми гранитов срединно-океанических хребтов, также имеющими низкое  $(La/Yb)_N$ -отношение (Pearce et al., 1984; Jiang et al., 2001). Однако это едва ли не единственное сходство аушкульских гранит-порфиров с океаническими гранитами, поскольку все основные геохимические характеристики полностью противостоят такому родству (уровень содержаний MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Y, Nb и др.). Бедные REE риолит-порфиры с низким  $(La/Yb)_N$ -отношением отмечаются среди раннекаменноугольных вулканитов Магнитогорско-Богдановской рифтогенной структуры (Волчек, Червяковский, 2017). Также обедненные REE, включая легкую группу, и имеющие высокое содержание K<sub>2</sub>O граниты известны на Блэк Хиллс в Южной Дакоте, США (граниты Харни Пик), происхождение которых связывают с неравновесным дегидратационным плавлением монацитсодержащих двуслюдяных сланцев при температуре, недостаточной для полного плавления биотита с включениями монацита, но достаточной для плавления мусковита (Nabelek, Glascock, 1995). Среди этих среднепротерозойских гранитов Харни Пик развиты обогащенные Nb и обедненные Ba разновидности, схожие с аушкульскими гранит-порфирами. Это обстоятельство позволяет предположить, что и в происхождении аушкульских гранит-порфиров могли участвовать монацитсодержащие метаосадочные источники. Такие породы могли быть только в составе рифейских осадочно-метаморфических комплексов континентального блока, подстилающие МОДТ, поскольку в породных ассоциациях МОДТ, хорошо обнаженных на дневной поверхности и доступных для прямого изучения, подобные источники неизвестны. Но имеющиеся ми-

нералогические и изотопно-геохимические данные не позволяют выделить конкретную породную ассоциацию.

Геохимическая эволюция постостроводужного гранитоидного магматизма Магнитогорской мегазоны с его смешанными надсубдукционными и внутриплитными признаками хорошо прослеживается на бинарной диаграмме Nb–Y (рис. 11а). Наиболее ранние монцонит-порфиры Балбукского ареала (обр. 701, 701b) имеют низкое Nb/Y отношение (0.2–0.3). К ним близки габбродиориты Петропавловского массива в Ахуново-Петропавловском ареале и часть пород Магнитогорской рифтогенной серии. Низкие величины Nb/Y свойственны породам, источники которых связаны с зонами окраинно-континентальной субдукции (Холоднов и др., 2021б). Такие же соотношения Nb и Y имеют габброиды краснохтинского комплекса с Ar-Ar возрастом  $357 \pm 8$  млн лет, происхождение которого связывают с магматизмом балбукского комплекса (Рязанцев и др., 2019). Более дифференцированные монцонит-порфиры МШГ и монцониты Балбукского массива имеют более высокие Nb/Y отношения – 0.7–1.0. Важно отметить, что тренды составов гранитоидов Балбукского ареала, имеющие высокие Nb/Y отношения (1.0–3.6), отличаются от трендов гранитов Ахуново-Петропавловского ареала (см. рис. 11а). В гранит-порфирах Аушкуля и Каматала возрастание содержаний Y происходит без изменений содержаний Nb, тогда как в других гранитоидах МОДТ концентрации этих элементов в основном увеличиваются одновременно. Такая особенность может быть связана с особыми условиями фракционирования расплавов Балбукских гранитоидов, при которых, например, Y мог удаляться из расплава вместе с редкоземельными минералами, а Ti-оксидные фазы, контролировавшие концентрацию Nb, остались в нем. Отметим, что в целом в поздних гранитоидах северной части Магнитогорской мегазоны начинают проявляться более характерные “внутриплитные” Nb/Y отношения (1–4).

Монцониты Балбука, монцонит-порфиры МШГ и гранит-порфиры Каматала характеризуются положительной корреляцией между Cr и Ni (см. рис. 11б), что типично для дифференцированных серий адакитовых пород разного происхождения (см., например: Petford, Atherton, 1996; Sajona et al., 2000; Wang et al., 2006). От них резко отличаются гранит-порфиры Аушкуля, что наряду с другими геохимическими особенностями указывает на иной тип источника и/или иные механизмы эволюции расплава. Наиболее бедны Cr и Ni гранит-порфиры массива Каматал, которые в отличие от остальных залегают вне зоны серпентинитового меланжа. Возможно, имела место *in situ* contamination, способствовавшая обогащению Cr и Ni аушкульских и особенно балбукских пород.





**Рис. 11.** Бинарные диаграммы Y–Nb (а) и Cr–Ni (б) для гранитоидов Балбукского ареала.

Прочие составы базитов и гранитоидов Магнитогорской мегазоны взяты из (Рязанцев и др., 2019; Салихов и др., 2019). Стрелками показаны тренды эволюции расплавов.

**Fig. 11.** Binary diagrams Y–Nb (a) and Cr–Ni (b) for granitoids of the Balbuk area.

Other compositions of basites and granitoids of the Magnitogorsk megazone are taken from (Ryazantsev et al., 2019; Salikhov et al., 2019). Arrows show the evolution trends of melts.

### Геодинамические обстановки формирования монцонитов и гранитов Балбукского ареала

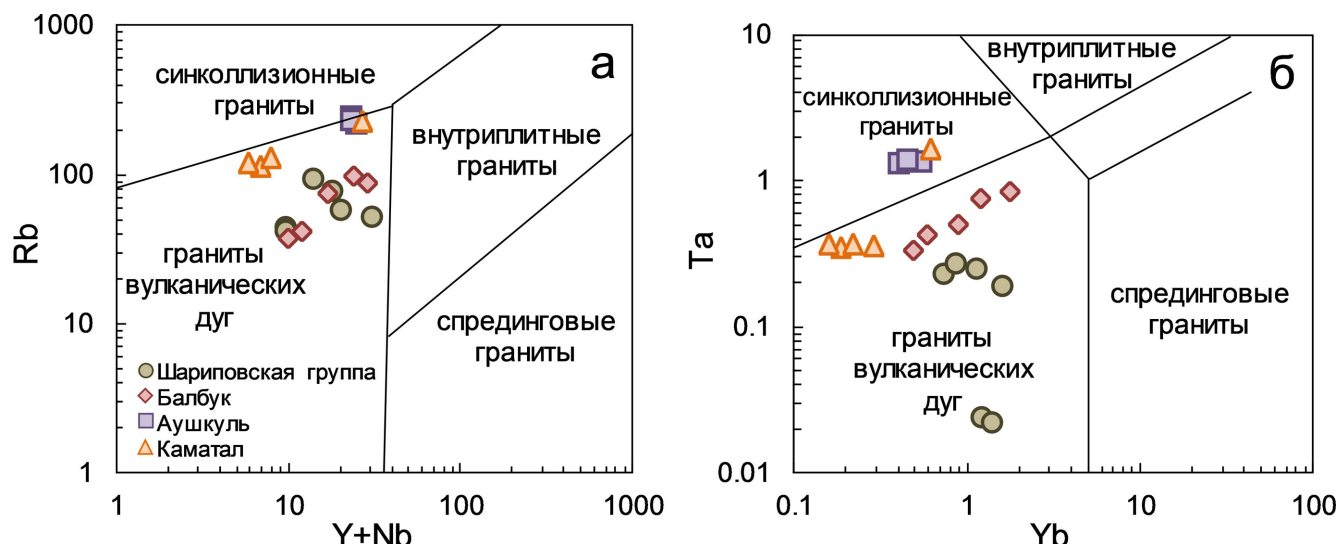
В изучении петрологии балбукских гранитоидов ключевой проблемой является выяснение механизма плавления источника. Решению этой проблемы способствует интерпретация геодинамических обстановок формирования пород, но в настоящее время нет общепринятых моделей позднепалеозойской эволюции геодинамики Южного Урала. После причленения Магнитогорского островодужного террейна к окраине Лавруссии, так или иначе признаваемого большинством геологов, последующие геотектонические события трактуются по-разному. В представлении (Иванов и др., 2000; Пучков, 2000, 2010) после закрытия зоны субдукции (падающей на восток) в позднем девоне–раннем карбоне аккрецированная окраина Лавруссии развивалась в режиме пассивной континентальной окраины. По мнению Г.А. Мизенса (2002), аккреция МОДТ к окраине континента (которой служил Уралтауский блок) произошла уже в среднем девоне, после чего возникла активная континентальная окраина с западным падением зоны субдукции. Этап формирования Уральского коллизион-

ного орогена начался в среднем или позднем карбоне (Иванов и др., 2000; Пучков, 2010; Фершта-тер, 2013).

На дискриминационных диаграммах монцони-тоиды Балбукского ареала полностью ложатся на поля надсубдукционных гранитов (рис. 12а, б). При этом наблюдается тенденция увеличения “коллизионных” и “внутриплитных” геохимических признаков в направлении от обедненных несовместимыми элементами монцонит-порфи-ров Шариповской группы (обр. 701 и 701b) к обогащенным (обр. 702–704), далее к монцонитам массива Балбук. В гранит-порфирах, особенно в массиве Аушкуль, более отчетливо проявляются коллизионные геохимические признаки (см. рис. 12б).

На всех существующих эволюционных палеогеодинамических схемах Южного Урала существуют те или иные структурно-вещественные противоречия, как, например, необъяснимый переход надсубдукционной плиты в субдуцированную (смена направления падения зоны субдукции), игнорирование некоторых офиолитовых поясов и других геологических образований, наличие которых трудно вписать в выбранную концепцию, и др. На рис. 13 показана упрощенная схема гео-



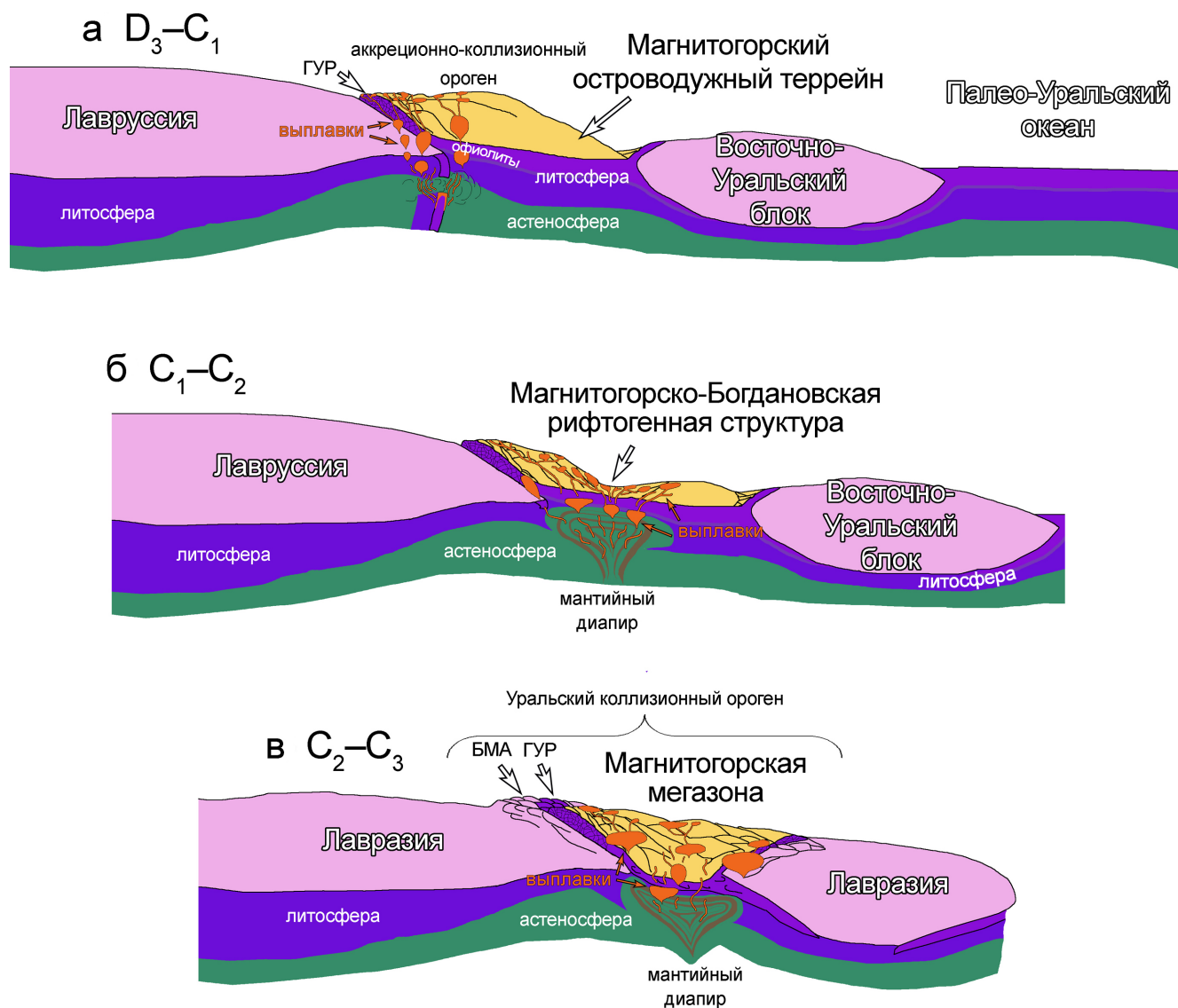


**Рис. 12.** Дискриминационные геотектонические диаграммы (Pearce et al., 1984) для монзонитов и гранитов Балбукского ареала.

**Fig. 12.** Discriminatory geotectonic diagrams (Pearce et al., 1984) for monzonites and granites of the Balbuk area.

динамической эволюции Южного Урала от позднего девона к позднему карбону, составленная нами с использованием материалов предшественников (Иванов и др., 2000; Пучков, 2000, 2010; Жданов и др., 2003). Представленная схема не претендует на исчерпывающую визуализацию палеогеотектонических событий и служит лишь для общего представления постостроводужного магматизма Магнитогорской мегазоны. Вместе с закрытием зоны субдукции в позднем девоне–раннем карбоне возникает аккреционно-коллизийный ороген, частично надвинутый на окраину палеоконтинента Лавруссия (см. рис. 13а). Заворот/откат части субдуцированной плиты (slab roll-back) и отрыв слэба (slab break-off), являющиеся вероятными вариантами эволюции зон субдукции (Blanckenburg, Davies, 1995; Sizova et al., 2019), могут объяснить продолжающееся влияние дегидратационного плавления мантии за счет воздействия флюидов из оторванного слэба. Это, возможно, провоцирует и плавление нижней утолщенной части коры МОДТ. С раннего карбона начинают формироваться так называемые центры длительного мантийно-корового взаимодействия – Ахуново-Петропавловский, Верхнеуральско-Кассельский и Балбукский ареалы (Холоднов и др., 2021а). Первыми возникли габбро-монзонит-сиенитовые ассоциации пород, структурное положение свидетельствует об их образовании после аккреции МОДТ. Возможно, появление монзонитоидов фиксирует начальную стадию деструкции позднедевонско-раннекаменноугольного аккреционно-коллизийного орогена. Различия в степени взаимодействия мантийных и коро-

вых магм, а также процессы фракционной кристаллизации при подъеме расплавов, могли обусловить имеющиеся геохимические вариации в изученных образцах. В раннем–среднем карбоне (см. рис. 13б) внутри МОДТ раскрывается, развивается и затем закрывается Магнитогорско-Богдановская рифтогенная структура. Функционирует бимодальный вулканизм и формируется Магнитогорская габбро-гранитная серия, имеющая черты мантийно-корового магматизма с преобладанием мантийных геохимических меток (Салихов и др., 2019). На севере Магнитогорской зоны магматизм этого типа не имел столь широкого распространения, вероятно в связи с эпирифтовым положением. Генератором мантийных магм мог служить астеносферный диапир (Blanckenburg, Davies, 1995) или верхнемантийный плюм, например вызванный плавлением стагнированного на границе верхней и нижней мантии слэба (Зорин и др., 2006). О глубинном происхождении магм, в частности, свидетельствует появление ультрамафит-мафитовых интрузий худолазовского Pt-Pd-Ni-носного комплекса в западном крыле Магнитогорской мегазоны (Салихов и др., 2019). В позднем карбоне (см. рис. 13в) начинается основной этап формирования Уральского орогена. Косое столкновение привело к возникновению локальных сдвиго-раздвиговых магмопроницаемых структур. За счет сближения Лавруссии и Казахстана формируется палеоконтинент Лавразия. Проявляются субщелочной и щелочной мантийно-коровый гранитоидный магматизм и анатексис. В частности, формируются гранитоидные массивы Аушкуль и Каматал Балбукского



**Рис. 13.** Упрощенная схема геодинамической эволюции и магматизма Магнитогорской мегазоны Южного Урала. Составлена по материалам (Иванов и др., 2000; Пучков, 2000, 2010; Жданов и др., 2003).

**Fig. 13.** A simplified scheme of geodynamic evolution and magmatism of the Magnitogorsk megazone in the Southern Urals. Compiled based on materials (Ivanov et al., 2000; Puchkov, 2000, 2010; Zhdanov et al., 2003).

ареала, а также гранитоиды Ахуново-Петропавловского ареала. Наличие позднекаменноугольных даек лампроитов и лампрофиров калымбаевского комплекса в северной части Магнитогорской мегазоны может свидетельствовать о влиянии мантийного плюма (Салихов и др., 2019).

### ВЫВОДЫ

Получены новые и во многом первые минералого-геохимические и Sr-Nd изотопные данные для пород Балбукского гранитоидного ареала, включа-

ющего монцонит-порфиры и монцодиориты (Шариповская группа интрузий), монцонит-сиениты (Балбукский массив), субщелочные и щелочные гранит-порфиры (массивы Аушкуль и Каматал).

Геохимические и Sr-Nd изотопные данные свидетельствуют о том, что изученные монцонитоиды и гранитоиды связаны с коровым магматизмом, но различаются как по источникам, так и по механизмам дифференциации исходных расплавов. Монцонит-порфиры Шариповской группы ( $I_{Sr} = 0.70355$ ,  $\epsilon Nd_T = +3.95$ ) и монцониты массива Балбук ( $I_{Sr} = 0.70422$ ), вероятно, имеют нижнеко-

ровый источник, который был связан с субдукционными процессами. Плавление такого источника, продуцировавшее монцониты и сиениты I-типа, могло произойти под влиянием флюидов оторванного слэба и утолщения коры при надвигании Магнитогорского островодужного террейна на окраину палеоконтинента Лавруссия. В исходном расплаве произошло фракционирование амфибола. Соотношения Sr и Y наряду с высокими  $(La/Yb)_N$  отношениями характеризуют монцониты как адакитоподобные породы.

Субщелочные гранит-порфиры массивов Каматал и Аушкуль имеют существенно коровый источник, которым могли быть специфичные рифейские метаосадочные породы континентальной окраины и/или вулканогенно-осадочные породы, залегающие в основании Магнитогорского террейна. Гранит-порфиры массива Каматал, возможно имеющего полихронное строение, по изотопным отношениям ( $I_{Sr} = 0.70424-70739$ ,  $\epsilon Nd_T = +3.5...+6.3$ ) близки к гранитам Ахуново-Петропавловского ареала и имеют схожие геохимические характеристики с гранитами S-типа. Гранит-порфиры массива Аушкуль ( $I_{Sr} = 0.70545$ ) также близки к S-гранитам, однако характеризуются специфичными геохимическими характеристиками с низким  $(La/Yb)_N$ -отношением, указывающим либо на связь с монацитсодержащим метаосадочным субстратом, либо на глубокое фракционирование REE-содержащих фаз в исходном расплаве.

Монцонит-порфиры одного из мелких массивов Шариповской группы датированы по Rb-Sr минеральной изохроне возрастом  $354.2 \pm 1.4$  млн лет, гранит-порфиры массива Каматал – по Rb-Sr изохроне  $304 \pm 29$  млн лет. Эти и серия датировок предшественников по гранитоидам Ахуново-Петропавловского и Верхнеуральско-Кассельского ареалов позволяют выделить основные этапы мантийно-корового магматизма в северной части Магнитогорской мегазоны: 1) габбро-монцонит-сиенитовый (363–346 млн лет); 2) габбро-гранитовый (340–325); 3) субщелочной–щелочной гранитовый (307–294 млн лет). Широко проявлены первый этап, связанный с ранней деструкцией аккреционно-коллизийного орогена, и третий этап, отвечающий началу развития конечной структуры Уральского коллизийного орогена. Второй этап, соответствующий рифтогенной Магнитогорской габбро-гранитной серии, на севере мегазоны развит ограниченно.

Показано, что существование балбукского комплекса в том виде, котором это изображено на современных государственных геологических картах, неправомерно, поскольку в этот комплекс объединены разнообразные по морфологии и вещественному составу массивы, образовавшиеся из разных магм в разных геодинамических обстановках. В связи с этим предлагается отнести гранито-

идные массивы, ранее объединенные в многофазный балбукский комплекс, к Балбукскому гранитоидному ареалу как одному из постостроводужных центров длительного мантийно-корового взаимодействия, функционировавшего от раннего до позднего карбона. Непосредственно к балбукскому комплексу можно отнести лишь монцонит-сиенитовые ассоциации ареала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анисимов И.С., Сопко Л.Н., Ямаев Ф.А., Калташева И.И., Козлов В.И., Петров Ю.М. (1983) Отчет по геологическому доизучению масштаба 1 : 50 000 Северо-Учалинской площади (планшеты: N-40–48-B-6–г; N-40–59-B-6, г; N-40–60-A; N-40–72-A) за 1978–1983 гг.
- 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. Масштаб 1 : 200 000. Изд. 2-е. Сер. Южно-Уральская. Л. N-40-XII Златоуст. Объясн. зап. М.: ВСЕГЕИ.
- Волчек Е.Н., Червяковский В.С. (2017) К вопросу о петрогеохимии вулканических пород кремнекислого состава из раннекаменноугольных отложений Магнитогорской зоны Южного Урала. *Тр. ИГТ УрО РАН*, вып. 164, 104-109.
- Горожанин В.М. (1995) Рубидий-стронциевый изотопный метод в решении проблем геологии Южного Урала. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 1995. 23 с.
- Горожанин В.М. (1998) Первичный изотопный состав стронция в магматических комплексах Южного Урала. *Магматизм и геодинамика*. (Гл. ред. В.А. Коротеев). Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 98-108.
- Горохов И.М., Зайцева Т.С., Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Аракелянц М.М., Ковач В.П., Константинова Г.В., Турченко Т.Л., Васильева И.М. (2019) Изотопная систематика и возраст аутигенных минералов в аргиллитах верхнерифейской инзерской свиты Южного Урала. *Стратиграфия. Геол. корреляция*, 27(2), 3-30.
- Жданов А.В., Ободов В.А., Макарьев Л.Б., Матюшков А.Д., Молчанова Е.В., Стромов В.А., Полянская Т.Л., Калташев А.П. (2003) Геологическое доизучение масштаба 1 : 200 000 и подготовка к изданию Госгеолкарты-200 территории листа N-40-XXVIII (Учалинская площадь), 284 с.
- Знаменский С.Е., Холоднов В.В., Даниленко С.А. (2014) Rb-Sr данные по околорудным метасоматитам месторождения золота Малый Каран (Южный Урал). *Геол. сб.*, 11, 202-205.
- Зорин Ю.А., Турутанов Е.Х., Кожевников В.М., Рассказов С.В., Иванов А.В. (2006) О природе кайнозойских верхнемантийных плюмов в Восточной Сибири (Россия) и Центральной Монголии. *Геология и геофизика*, 47(10), 1060-1074.
- Иванов К.С., Смирнов В.Н., Ерохин Ю.В. (2000) Тектоника и магматизм коллизийной стадии (на примере Среднего Урала). *Екатеринбург*, УрО РАН, 131 с.
- Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б. (2005) Петролого-геохимические особенности раннедевонско-эйфельских островодужных вулканитов магнито-

- горской зоны в геодинамическом контексте. *Литосфера*, (4), 22-41.
- Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б. (2006) Петролого-геохимические особенности среднедевонско-раннекаменноугольных островодужных и коллизионных вулканитов магнитогорской мегазоны в геодинамическом контексте. *Литосфера*, (1), 3-21.
- Краснобаев А.А., Вализер П.М. (2018) Цирконы и цирконовая геохронология габбро Нуралинского массива (Южный Урал). *Литосфера*, (4), 574-584.
- Краснобаев А.А., Русин А.И., Анфилов В.Н., Вализер П.М., Бушарина С.В., Медведева Е.В. (2017) Цирконология лерцолитов Нуралинского массива. *Докл. АН*, 474(5), 593-598.
- Маслов А.В., Ронкин Ю.Л., Крупенин М.Т., Гареев Э.З., Лепихина О.П. (2003) Источники сноса рифейских бассейнов седиментации области сочленения Русской платформы и Южного Урала: синтез петрографических, петро- и геохимических данных. *Докл. АН*, 389(2), 219-222.
- Мизенс Г.А. (2002) Седиментационные бассейны и геодинамические обстановки в позднем девоне–ранней перми Юга Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 189 с.
- Носова А.А., Возняк А.А., Богданова С.В., Савко К.А., Лебедева Н.М., Травин А.В., Юдин Д.С., Пейдж Л., Ларионов А.Н., Постников А.В. (2019) Раннекембрийский сиенитовый и монзонитовый магматизм на юго-востоке Восточно-Европейской платформы: петрогенезис и тектоническая обстановка формирования. *Петрология*, 27(4), 357-400.
- Носова А.А., Сазонова Л.В., Каргин А.В., Ларионова Ю.О., Горожанин В.М., Ковалев С.Г. (2012) Мезопротерозойская внутриплитная магматическая провинция Западного Урала: основные петрогенетические типы пород и их происхождение. *Петрология*, 20(4), 392-428.
- Петрографический кодекс России (2009). СПб.: ВСЕГЕИ, 200 с.
- Пучков В.Н. (2000) Палеогеодинамика Южного и Среднего Урала. М.; Уфа: Гилем, 146 с.
- Пучков В.Н. (2010) Геология Урала и Приуралья. Актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 280 с.
- Пушкарев Е.В., Рязанцев А.В., Третьяков А.А., Белова А.А., Готтман И.А. (2010) Гранатовые ультрамафиты и мафиты в зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале: петрология, возраст и проблема образования. *Литосфера*, (5), 101-133.
- Рахимов И.Р. (2021) Минералогия метасоматизированных гранитов массива Каматал (северная часть Магнитогорской мегазоны). *Геол. вестн.*, 2, 106-121.
- Рязанцев А.В., Новиков И.А., Разумовский А.А. (2019) Каменноугольный окраинно-континентальный мафит-ультрамафитовый комплекс параллельных даек Западно-Магнитогорской зоны (Южный Урал). *Изв. вузов. Геология и разведка*, (3), 42-50. <https://doi.org/10.32454/0016-7762-2019-3-42-50>
- Салихов Д.Н., Митрофанов Д.А. (1994) Интрузивный магматизм верхнего девона–нижнего карбона Магнитогорского метасинклиория (Южный Урал). Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1994. 142 с.
- Салихов Д.Н., Холоднов В.В., Пучков В.Н., Рахимов И.Р. (2019) Магнитогорская зона Южного Урала в позднем палеозое: магматизм, флюидный режим, металлогения, геодинамика. М.: Наука, 392 с.
- Скляр Е.В., Гладкочуб Д.П., Донская Т.В., Иванов А.В., Летникова Е.Ф., Миронов А.Г., Бараш И.Г., Буланов В.А., Сизых А.И. (2001) Интерпретация геохимических данных. М.: Интермет инжиниринг, 287 с.
- Ферштатер Г.Б. (2013) Палеозойский интрузивный магматизм Среднего и Южного Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 368 с.
- Холоднов В.В., Ферштатер Г.Б., Шагалов Е.С., Шардакова Г.Ю. (2017) Рифейский магматизм и рудообразование, предшествующие раскрытию Уральского палеоокеана (западный склон Южного Урала). *Литосфера*, 17(2), 5-26.
- Холоднов В.В., Шагалов Е.С., Каллистов Г.А., Шардакова Г.Ю., Салихов Д.Н., Коновалова Е.В. (2021a) Ахуново-Петропавловский гранитоидный ареал как окраинно-континентальный центр длительного мантийно-корового взаимодействия: роль субдукционных и рифтогенно-плюмовых источников. *Геология и геофизика*, 62(6), 800-820.
- Холоднов В.В., Шардакова Г.Ю., Пучков В.Н., Петров Г.А., Шагалов Е.С., Салихов Д.Н., Коровко А.В., Рахимов И.Р., Бородин Н.С. (2021b) Палеозойский гранитоидный магматизм Урала как отражение этапов геодинамической и геохимической эволюции коллизионного орогена. *Геодинамика и тектонофизика*, 12(2), 225-245. <https://doi.org/10.5800/GT-2021-12-2-0522>
- Шарпенков Л.Н., Костин А.Е., Кухаренко Е.А. (2013) TAS-диаграмма сумма щелочей – кремнезем для химической классификации и диагностики плутонических пород. *Региональная геология и металлогения*, (56), 40-50.
- Bacon C.R., Druitt T.H. (1988) Compositional evolution of the zoned calcalkaline magma chamber of Mount Mazama, Crater Lake, Oregon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98, 224-256. <https://doi.org/10.1007/BF00402114>
- Blanckenburg F. von, Davies J.H. (1995) Slab breakoff: A model for syncollisional magmatism and tectonics in the Alps. *Tectonics*, 14(1), 120-131. <https://doi.org/10.1029/94TC02051>
- Carvalho B.B., Janasi V.D.A., Henrique-Pinto R. (2014) Geochemical and Sr-Nd-Pb isotope constraints on the petrogenesis of the K-rich Pedra Branca Syenite: Implications for the Neoproterozoic post-collisional magmatism in SE Brazil. *Lithos*, 205, 39-59. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.06.016>
- Chappell B.J., White A.J.R. (1974) Two Contrasting Granite Types. *Pac. Geol.*, 8, 173-174.
- Chappell B.W. (1999) Aluminum Saturation in I- and S-type Granites and the Characterization of Fractionated Haplogranites. *Lithos*, 46(3), 535-551. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(98\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(98)00086-3)
- Chappell B.W., White A.J.R. (2001) Two contrasting granite types: 25 years later. *Austral. J. Earth Sci.*, 48, 489-499. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2001.00882.x>
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992) An introduction to the rock forming minerals. Harlow, UK: Addison Wesley Longman, 696 p.
- Defant M.J., Drummond M.S. (1990) Derivation of somemodern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, 347, 662. <https://doi.org/10.1038/347662a0>

- org/10.1038/347662a0
- Drummond M.S., Defant M.J., Kepezhinskas P.K. (1996) Petrogenesis of slab-derived trondhjemite–tonalite–dacite/adakite magmas. *Earth Environ. Sci. Trans. Royal Soc. of Edinburgh*, **87**(1-2), 205-215.
- Eby G.N. (1990) The A-type granitoids: a review of their occurrence and chemical characteristics and speculations on their petrogenesis. *Lithos*, **26**(1-2), 115-134.
- Eby G.N. (1992) Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, **20**(7), 641-644.
- Ewart A., Griffin W.L. (1994) Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks. *Chem. Geol.*, **117**(1-4), 251-284. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90131-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90131-7)
- Fisher C.M., Bauer A.M., Vervoort J.D. (2020) Disturbances in the Sm–Nd isotope system of the Acasta Gneiss complex – implications for the Nd isotope record of the early Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **530**, 115900. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115900>
- Frost C.D., Frost B.R., Chamberlain K.R., Edwards B.R. (1999) Petrogenesis of the 1.43 Ga Sherman batholith, SE Wyoming, USA: a reduced rapakivi-type anorogenic granite. *J. Petrol.*, **40**(12), 1771-1802. <https://doi.org/10.1093/petroj/40.12.1771>
- Gahlan H., Azer M., Asimow P., Al-Kahtany K. (2016) Late Ediacaran post-collisional A-type syenites with shoshonitic affinities, northern Arabian-Nubian Shield: a possible mantle-derived A-type magma. *Arab. J. Geosci.*, **9**, 603. <https://doi.org/10.1007/s12517-016-2629-x>
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresh W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. (2012) Nomenclature of the amphibole supergroup. *Amer. Miner.*, **97**(11-12), 2031-2048. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4276>
- Jiang C., Wu W., Li L., Mu Y., Bai K., Zhao X. (2001) Tectonic Evolution of the Eastern Southern Tianshan Mountain. Beijing, Geological Publishing House.
- Jung S., Hoernes S., Hoffer E. (2005) Petrogenesis of cogenetic nepheline and quartz syenites and granites (Northern Damara Orogen, Namibia): enriched mantle versus crustal contamination petrogenesis of cogenetic nepheline and quartz syenites and granites (Northern Damara Orogen, Namibia): enriched mantle versus crustal contamination. *J. Geol.*, **113**(6), 651-672. <http://dx.doi.org/10.1086/467475>
- Kong H., Li H., Wu Q.H., Xi X.S., Dick J.M., Gabo-Ratio J.A.S. (2018) Co-development of Jurassic I-type and A-type granites in southern Hunan, South China: dual control by plate subduction and intraplate mantle upwelling. *Geochemistry*, **78**(4), 500-520. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2018.08.002>
- Kuang G., Xu C., Wei C., Shi A., Li Z., Fan C. (2021) Petrogenesis of Paleoproterozoic alkali-feldspar granites associated with alkaline rocks from the Trans-North China Orogen. *Precamb. Res.*, **366**, 106-427.
- Laurent O., Martin H., Moyen J.F., Doucelance R. (2014) The diversity and evolution of late-Archean granitoids: Evidence for the onset of ‘modern-style’ plate tectonics between 3.0 and 2.5 Ga. *Lithos*, **205**, 208-235.
- Li X.-C., Zhou M.-Z., Yang Y.-H., Zhao X.-F., Gao J.-F. (2018) Disturbance of the Sm–Nd isotopic system by metasomatic alteration: A case study of fluorapatite from the Sin Quyen Cu–LREE–Au deposit, Vietnam. *Amer. Miner.*, **103**(9), 1487-1496. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6501>
- López de Luchi M.G., Siegesmund S., Wemmer K., Nolte N. (2017) Petrogenesis of the postcollisional Middle Devonian monzonitic to granitic magmatism of the Sierra de San Luis, Argentina. *Lithos*, **288-289**, 191-213. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.05.018>
- Lyubetskaya T., Korenaga J. (2007) Chemical composition of earth’s primitive mantle and its variance. *J. Geophys. Res.*, **112**, 1-21. <https://doi.org/10.1029/2005JB004224>
- Maniar P.D., Piccoli P.M. (1989) Tectonic discrimination of granitoids. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **101**, 635-643.
- Matsui Y., Onuma N., Nagasawa H., Higuchi H., Banno S. (1977) Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Mineral Crystallogr.*, **100**, 315-324.
- Misra S., Sarkar S.S. (1991) Linear discrimination among M-, I-, S- and A-granites. *Indian J. Earth Sci.*, **18**, 84-93.
- Morimoto N. (1988) Nomenclature of Pyroxenes. *Mineral. Petrol.*, **39**, 55-76.
- Muir R.J., Weaver S.D., Bradshaw J.D., Eby G.N., Evans J.A. (1995) The Cretaceous Separation Point batholith, New Zealand: granitoid magmas formed by melting of mafic lithosphere. *Geol. Soc.*, **152**(4), 689-701. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.152.4.0689>
- Nabelek P., Glascock M. (1995) REE-Depleted Leucogranites, Black Hills, South Dakota: a Consequence of Disequilibrium Melting of Monazite-Bearing Schists. *J. Petrol.*, **36**(4), 1055-1071. <https://doi.org/10.1093/petrology/36.4.1055>
- Nash W., Crecraft H. (1985) Partition coefficients for trace elements in silicic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2309-2322.
- Patino-Douce A.E. (1999) Generation of metaluminous A-type granites by low pressure melting of calc-alkaline granitoids. *Geology*, **25**, 743-746.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Petrology*, **25**(4), 956-983. <https://doi.org/10.1093/petrology/25.4.956>
- Peccerillo A., Taylor S.R. (1976) Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **58**, 63-81.
- Peng P., Zhai M.I., Guo J., Zhang H., Zhang Y. (2008) Petrogenesis of Triassic post-collisional syenite plutons in the Sino-Korean craton: an example from North Korea. *Geol. Mag.*, **145**, 637-647.
- Petford N., Atherton M. (1996) Na-rich Partial Melts from Newly Underplated Basaltic Crust: the Cordillera Blanca Batholith, Peru. *J. Petrol.*, **37**(6), 1491-1521. <https://doi.org/10.1093/petrology/37.6.1491>
- Philpotts J.A., Schnetzler C.C. (1970) Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba with application to anorthosite end basalt genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 307-322.
- Puchkov V.N., Ronkin Yu.L., Sergeeva N.D. (2024) Basalts of the Riphean Sequences of the Bashkirian Meganticlinorium, South Urals: New 147Sm–143Nd and Rb–Sr ID-TIMS Isotopic Constraints. *Dokl. Earth Sci.*, **518**, 1479-1488. <https://doi.org/10.1134/S1028334X24602372>
- Sajona F.G., Maury R.C., Pubellier M., Leterrier J., Bellon H., Cotten J. (2000) Magmatic source enrichment by slab-derived melts in a young post-collision setting, central Mindanao (Philippines). *Lithos*, **54**(3), 173-206.
- Scarrow J.H., Spadea P., Cortesogno L., Savelieva G., Gag-

- gero L. (2000) Geochemistry of garnet metagabbros from the Mindyak ophiolite massif, Southern Urals. *Ofioliti*, **25**(2), 103-115.
- Siedner G. (1965) Geochemical features of a strongly fractionated alkali igneous suite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**(2), 113-137.
- Sizova E., Hauzenberger C., Fritz H., Faryad S.W., Gerya T. (2019) Late Orogenic Heating of (Ultra)High Pressure Rocks: Slab Rollback vs. Slab Breakoff. *Geosci.*, **9**, 499. <https://doi.org/10.3390/geosciences9120499>
- Spadea P., D'Antonio M., Kosarev A., Gorozhanina Y., Brown D. (2002) Arc-continent collision in the Southern Urals: Petrogenetic aspects of the forearc-arc complex. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, **132**, 101-134. <https://doi.org/10.1029/132GM07>
- Su Y., Tang H., Sylvester P.J., Liu C., Qu W., Hou G., Cong F. (2007) Petrogenesis of Karamaili alkaline A-type granites from East Junggar, Xinjiang (NW China) and their relationship with tin mineralization. *Geochem. J.*, **41**(5), 341-357.
- Tischendorf G., Forster H.-J., Gottesmann B., Rieder M. (2007) True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineral. Mag.*, **71**, 285-320.
- Wang Q., Xu J.-F., Jian P., Bao Z.-W., Zhao Z.-H., Li C.-F., Xiong X.-L., Ma J.-L. (2006) Petrogenesis of Adakitic Porphyries in an Extensional Tectonic Setting, Dexing, South China: Implications for the Genesis of Porphyry Copper Mineralization. *J. Petrol.*, **47**(1), 119-144. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi070>
- Wang Q., Zhao Z.-H., Bao Z.-W., Xu J.-F., Liu W., Li C.F., Bai Z.-H., Xiong X.L. (2004) Geochemistry and Petrogenesis of the Tongshankou and Yinzu Adakitic Intrusive Rocks and the Associated Porphyry Copper-Molybdenum Mineralization in Southeast Hubei, East China. *Res. Geol.*, **54**, 137-152. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2004.tb00195.x>
- Whalen J.B., Curri K.L., Chappell B.W. (1987) A-Type Granites Geochemical Characteristics, Discrimination and Petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **95**, 407-419.
- Wittke W., Sykes R. (1990) Rock mechanics. Berlin: Springer, 587 p.
- Wu F., Liu X., Jia W., Lei Y. (2017) Highly fractionated granites: Recognition and research. *Sci. China Earth Sci.*, **60**, 1201-1219. <https://doi.org/10.1007/s11430-016-5139-1>
- Blankenburt F. von, Davies J.H. (1995) Slab breakoff: A model for syncollisional magmatism and tectonics in the Alps. *Tectonics*, **14**(1), 120-131. <https://doi.org/10.1029/94TC02051>
- Carvalho B.B., Janasi V.D.A., Henrique-Pinto R. (2014) Geochemical and Sr-Nd-Pb isotope constraints on the petrogenesis of the K-rich Pedra Branca Syenite: Implications for the Neoproterozoic post-collisional magmatism in SE Brazil. *Lithos*, **205**, 39-59. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.06.016>
- Chappell B.J., White A.J.R. (1974) Two Contrasting Granite Types. *Pac. Geol.*, **8**, 173-174.
- Chappell B.W. (1999) Aluminum Saturation in I- and S-type Granites and the Characterization of Fractionated Haplogranites. *Lithos*, **46**(3), 535-551. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(98\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(98)00086-3)
- Chappell B.W., White A.J.R. (2001) Two contrasting granite types: 25 years later. *Austral. J. Earth Sci.*, **48**, 489-499. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2001.00882.x>
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1992) An introduction to the rock forming minerals. Harlow, UK, Addison Wesley Longman, 696 p.
- Defant M.J., Drummond M.S. (1990) Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature*, **347**, 662. <https://doi.org/10.1038/347662a0>
- Drummond M.S., Defant M.J., Kepezhinskis P.K. (1996) Petrogenesis of slab-derived trondhjemite-tonalite-dacite/adakite magmas. *Earth Environ. Sci. Trans. Royal Soc. of Edinburgh*, **87**(1-2), 205-215.
- Eby G.N. (1990) The A-type granitoids: a review of their occurrence and chemical characteristics and speculations on their petrogenesis. *Lithos*, **26**(1-2), 115-134.
- Eby G.N. (1992) Chemical subdivision of the A-type granitoids: petrogenetic and tectonic implications. *Geology*, **20**(7), 641-644.
- Ewart A., Griffin W.L. (1994) Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks. *Chem. Geol.*, **117**(1-4), 251-284. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90131-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90131-7)
- Fershtater G.B. (2013) Paleozoic intrusive magmatism of the Middle and Southern Urals. Yekaterinburg, RIO UrO RAN, 368 p. (In Russ.)
- Fisher C.M., Bauer A.M., Vervoort J.D. (2020) Disturbances in the Sm-Nd isotope system of the Acasta Gneiss complex – implications for the Nd isotope record of the early Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **530**, 115900. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115900>
- Frost C.D., Frost B.R., Chamberlain K.R., Edwards B.R. (1999) Petrogenesis of the 1.43 Ga Sherman batholith, SE Wyoming, USA: a reduced rapakivi-type anorogenic granite. *J. Petrol.*, **40**(12), 1771-1802. <https://doi.org/10.1093/petrology/40.12.1771>
- Gahlan H., Azer M., Asimow P., Al-Kahtany K. (2016) Late Ediacaran post-collisional A-type syenites with shoshonitic affinities, northern Arabian-Nubian Shield: a possible mantle-derived A-type magma. *Arab. J. Geosci.*, **9**, 603. <https://doi.org/10.1007/s12517-016-2629-x>
- Gorokhov I.M., Zaitseva T.S., Kuznetsov A.B., Ovchinnikova G.V., Arakelyants M.M., Kovach V.P., Konstantinova G.V., Turchenko T.L., Vasilyeva I.M. (2019) Isotopic systematics and age of authigenic minerals in mudstones of the Upper Riphean Inzerskaya suite of the Southern Urals. *Stratigrafiya. Geol. korrelyatsiya*, **27**(2), 3-30. (In Russ.)

## REFERENCES

Anisimov I.S., Sopko L.N., Yamaev F.A., Kaltasheva I.I., Kozlov V.I., Petrov Yu.M. (1983) Report on additional geological study of the 1 : 50 000 scale of the Severo-Uchalinskaya area (tablets: N-40-48-B-6-r; N-40-59-B-6, r; N-40-60-A; N-40-72-A) for 1978-1983, 1983. (In Russ.)

Aulov B.N., Vladimirtseva Yu.A., Gvozdk N.I., Korolkova 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 edition. South Ural Series. Sheet N-40-XII Zlatoust. Explanatory note. Moscow, VSEGEI. (In Russ.)

Bacon C.R., Druitt T.H. (1988) Compositional evolution of the zoned calcalkaline magma chamber of Mount Mazama, Crater Lake, Oregon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **98**, 224-256. <https://doi.org/10.1007/BF00402114>



- Russ.)
- Gorozhanin V.M. (1995) Rubidium-strontium isotope method in solving problems of the geology of the Southern Urals. Abstract Cand. geol. and min. sci. diss. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 23 p. (In Russ.)
- Gorozhanin V.M. (1998) Primary isotopic composition of strontium in igneous complexes of the Southern Urals. *Magmatism and Geodynamics*. (Ed. by V.A. Koroteyev). Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 98-108. (In Russ.)
- Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresh W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. (2012) Nomenclature of the amphibole supergroup. *Amer. Miner.*, **97**(11-12), 2031-2048. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4276>
- Ivanov K.S., Smirnov V.N., Erokhin Yu.V. (2000) Tectonics and magmatism of the collisional stage (using the Middle Urals as an example). Yekaterinburg, UrO RAN, 131 p. (In Russ.)
- Jiang C., Wu W., Li L., Mu Y., Bai K., Zhao X. (2001) Tectonic Evolution of the Eastern Southern Tianshan Mountain. Beijing, Geological Publishing House.
- Jung S., Hoernes S., Hoffer E. (2005) Petrogenesis of cogenetic nepheline and quartz syenites and granites (Northern Damara Orogen, Namibia): enriched mantle versus crustal contamination petrogenesis of cogenetic nepheline and quartz syenites and granites (Northern Damara Orogen, Namibia): enriched mantle versus crustal contamination. *J. Geol.*, **113**(6), 651-672. <http://dx.doi.org/10.1086/467475>
- Kholodnov V.V., Fershtater G.B., Shagalov E.S., Shardakova G.Yu. (2017) Riphean magmatism and ore formation preceding the opening of the Ural paleocean (western slope of the Southern Urals). *Lithosphere Russia*, **17**(2), 5-26. (In Russ.)
- Kholodnov V.V., Shagalov E.S., Kallistov G.A., Shardakova G.Yu., Salikhov D.N., Konovalova E.V. (2021a) Akhunovo-Petrovavlovsk granitoid area as a marginal-continental center of long-term mantle-crust interaction: the role of subduction and rift-plume sources. *Geologiya i geofizika*, **62**(6), 800-820. (In Russ.)
- Kholodnov V.V., Shardakova G.Yu., Puchkov V.N., Petrov G.A., Shagalov E.S., Salikhov D.N., Korovko A.V., Rakhimov I.R., Borodina N.S. (2021b) Paleozoic granitoid magmatism of the Urals as a reflection of the stages of geodynamic and geochemical evolution of a collisional orogen. *Geodinamika i tektonofizika*, **12**(2), 225-245. (In Russ.) <https://doi.org/10.5800/GT-2021-12-2-0522>
- Kong H., Li H., Wu Q.H., Xi X.S., Dick J.M., Gabo-Ratio J.A.S. (2018) Co-development of Jurassic I-type and A-type granites in southern Hunan, South China: dual control by plate subduction and intraplate mantle upwelling. *Geochemistry*, **78**(4), 500-520. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2018.08.002>
- Kosarev A.M., Puchkov V.N., Seravkin I.B. (2005) Petrological and geochemical features of the Early Devonian-Eifelian island-arc volcanics of the Magnitogorsk zone in a geodynamic context. *Lithosphere Russia*, (4), 22-41. (In Russ.)
- Kosarev A.M., Puchkov V.N., Seravkin I.B. (2006) Petrological and geochemical features of the Middle Devonian-Early Carboniferous island-arc and collisional volcanics of the Magnitogorsk megazone in a geodynamic context. *Lithosphere Russia*, (1), 3-21. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Rusin A.I., Anfilogov V.N., Valizer P.M., Busharina S.V., Medvedeva E.V. (2017) Zirconology of lherzolites of the Nurali massif. *Dokl. AN*, **474**(5), 593-598. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Valizer P.M. (2018) Zircons and zircon geochronology of gabbro of the Nurali massif (Southern Urals). *Lithosphere Russia*, (4), 574-584. (In Russ.)
- Kuang G., Xu C., Wei C., Shi A., Li Z., Fan C. (2021) Petrogenesis of Paleoproterozoic alkali-feldspar granites associated with alkaline rocks from the Trans-North China Orogen. *Precamb. Res.*, **366**, 106-127.
- Laurent O., Martin H., Moyen J.F., Doucelance R. (2014) The diversity and evolution of late-Archean granitoids: Evidence for the onset of 'modern-style' plate tectonics between 3.0 and 2.5 Ga. *Lithos*, **205**, 208-235.
- Li X.-C., Zhou M.-Z., Yang Y.-H., Zhao X.-F., Gao J.-F. (2018) Disturbance of the Sm-Nd isotopic system by metasomatic alteration: A case study of fluorapatite from the Sin Quyen Cu-LREE-Au deposit, Vietnam. *Amer. Miner.*, **103**(9), 1487-1496. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6501>
- López de Luchi M.G., Siegesmund S., Wemmer K., Nolte N. (2017) Petrogenesis of the postcollisional Middle Devonian monzonitic to granitic magmatism of the Sierra de San Luis, Argentina. *Lithos*, **288-289**, 191-213. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2017.05.018>
- Lyubetskaya T., Korenaga J. (2007) Chemical composition of earth's primitive mantle and its variance. *J. Geophys. Res.*, **112**, 1-21. <https://doi.org/10.1029/2005JB004224>
- Maniar P.D., Piccoli P.M. (1989) Tectonic discrimination of granitoids. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **101**, 635-643.
- Maslov A.V., Ronkin Yu.L., Krupenin M.T., Gareev E.Z., Lepikhina O.P. (2003) Propagation sources of the Riphean sedimentation basins of the junction of the Russian Platform and the Southern Urals: synthesis of petrographic, petro- and geochemical data. *Dokl. AN*, **389**(2), 219-222. (In Russ.)
- Matsui Y., Onuma N., Nagasawa H., Higuchi H., Banno S. (1977) Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Mineral Crystallogr.*, **100**, 315-324.
- Misra S., Sarkar S.S. (1991) Linear discrimination among M-, I-, S- and A-granites. *Indian J. Earth Sci.*, **18**, 84-93.
- Mizens G.A. (2002) Sedimentation basins and geodynamic settings in the Late Devonian-Early Permian of the Southern Urals. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 189 p. (In Russ.)
- Morimoto N. (1988) Nomenclature of Pyroxenes. *Mineral. Petrol.*, **39**, 55-76.
- Muir R.J., Weaver S.D., Bradshaw J.D., Eby G.N., Evans J.A. (1995) The Cretaceous Separation Point batholith, New Zealand: granitoid magmas formed by melting of mafic lithosphere. *Geol. Soc.*, **152**(4), 689-701. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.152.4.0689>
- Nabelek P., Glascock M. (1995) REE-Depleted Leucogranites, Black Hills, South Dakota: a Consequence of Disequilibrium Melting of Monazite-Bearing Schists. *J. Petrol.*, **36**(4), 1055-1071. <https://doi.org/10.1093/petrology/36.4.1055>
- Nash W., Crecraft H. (1985) Partition coefficients for trace elements in silicic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2309-2322.
- Nosova A.A., Sazonova L.V., Kargin A.V., Larionova Yu.O., Gorozhanin V.M., Kovalev S.G. (2012) Mesoproterozoic intraplate igneous province of the Western Urals: main



- petrogenetic rock types and their origin. *Petrologiya*, **20**(4), 392-428. (In Russ.)
- Nosova A.A., Voznyak A.A., Bogdanova S.V., Savko K.A., Lebedeva N.M., Travin A.V., Yudin D.S., Page L., Larionov A.N., Postnikov A.V. (2019) Early Cambrian syenite and monzonite magmatism in the southeast of the East European Platform: petrogenesis and tectonic setting of formation. *Petrologiya*, **27**(4), 357-400. (In Russ.)
- Patino-Douce A.E. (1999) Generation of metaluminous A-type granites by low pressure melting of calc-alkaline granitoids. *Geology*, **25**, 743-746.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984) Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Petrology*, **25**(4), 956-983. <https://doi.org/10.1093/petrology/25.4.956>
- Peccerillo A., Taylor S.R. (1976) Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **58**, 63-81.
- Peng P., Zhai M.L., Guo J., Zhang H., Zhang Y. (2008) Petrogenesis of Triassic post-collisional syenite plutons in the Sino-Korean craton: an example from North Korea. *Geol. Mag.*, **145**, 637-647.
- Petford N., Atherton M. (1996) Na-rich Partial Melts from Newly Underplated Basaltic Crust: the Cordillera Blanca Batholith, Peru. *J. Petrol.*, **37**(6), 1491-1521. <https://doi.org/10.1093/petrology/37.6.1491>
- Petrographic Code of Russia (2009). Saint Petersburg, VSEGEI, 200 p. (In Russ.)
- Philpotts J.A., Schnetzler C.C. (1970) Phenocryst-matrix partition coefficients for K, Rb, Sr and Ba with application to anorthosite end basalt genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 307-322.
- Puchkov V.N. (2000) Paleogeodynamics of the Southern and Middle Urals. Moscow; Ufa, Gilem Publ., 146 p. (In Russ.)
- Puchkov V.N. (2010) Geology of the Urals and the Urals. Actual issues of stratigraphy, tectonics, geodynamics and metallogeny. Ufa, DesignPoligrafService, 280 p. (In Russ.)
- Puchkov V.N., Ronkin Yu.L., Sergeeva N.D. (2024) Basalts of the Riphean Sequences of the Bashkirian Meganticlinorium, South Urals: New <sup>147</sup>Sm–<sup>143</sup>Nd and Rb–Sr ID-TIMS Isotopic Constraints. *Dokl. Earth Sci.*, **518**, 1479-1488. <https://doi.org/10.1134/S1028334X24602372>
- Pushkarev E.V., Ryazantsev A.V., Tretyakov A.A., Belova A.A., Gottman I.A. (2010) Garnet ultramafites and mafites in the Main Ural Fault zone in the Southern Urals: petrology, age and formation problem. *Lithosphere Russia*, (5), 101-133. (In Russ.)
- Rakhimov I.R. (2021) Mineralogy of metasomatized granites of the Kamatalan massif (northern part of the Magnitogorsk megazone). *Geol. vestn.*, **2**, 106-121. (In Russ.)
- Ryazantsev A.V., Novikov I.A., Razumovsky A.A. (2019) Carboniferous continental marginal mafic-ultramafic complex of parallel dikes of the West Magnitogorsk zone (Southern Urals). News of higher educational institutions. *Izv. vuzov. Geologiya i razvedka*, (3), 42-50. (In Russ.) <https://doi.org/10.32454/0016-7762-2019-3-42-50>
- Sajona F.G., Maury R.C., Pubellier M., Leterrier J., Bellon H., Cotten J. (2000) Magmatic source enrichment by slab-derived melts in a young post-collision setting, central Mindanao (Philippines). *Lithos*, **54**(3), 173-206.
- Salikhov D.N., Kholodnov V.V., Puchkov V.N., Rakhimov I.R. (2019) Magnitogorsk zone of the Southern Urals in the Late Paleozoic: magmatism, fluid regime, metallogeny, geodynamics. Moscow, Nauka Publ., 392 p. (In Russ.)
- Salikhov D.N., Mitrofanov D.A. (1994) Intrusive magmatism of the Upper Devonian–Lower Carboniferous of the Magnitogorsk megasynclinorium (Southern Urals). Ufa, IG UNTs RAN, 1994. 142 p. (In Russ.)
- Scarrow J.H., Spadea P., Cortesogno L., Savelieva G., Gaggero L. (2000) Geochemistry of garnet metagabbros from the Mindyak ophiolite massif, Southern Urals. *Ofoliti*, **25**(2), 103-115.
- Sharpenok L.N., Kostin A.E., Kukharensky E.A. (2013) TAS diagram sum of alkalis - silica for chemical classification and diagnostics of plutonic rocks. *Regional'naya geologiya i metallogeniya*, (56), 40-50. (In Russ.)
- Siedner G. (1965) Geochemical features of a strongly fractionated alkali igneous suite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**(2), 113-137.
- Sizova E., Hauzenberger C., Fritz H., Faryad S.W., Gerya T. (2019) Late Orogenic Heating of (Ultra)High Pressure Rocks: Slab Rollback vs. Slab Breakoff. *Geosci.*, **9**, 499. <https://doi.org/10.3390/geosciences9120499>
- Sklyarov E.V., Gladkochub D.P., Donskaya T.V., Ivanov A.V., Letnikova E.F., Mironov A.G., Barash I.G., Bulanov V.A., Sizykh A.I. (2001) Interpretation of geochemical data. Moscow, Internet Engineering Publ., 287 p. (In Russ.)
- Spadea P., D'Antonio M., Kosarev A., Gorozhanina Y., Brown D. (2002) Arc-continent collision in the Southern Urals: Petrogenetic aspects of the forearc-arc complex. *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series*, **132**, 101-134. <https://doi.org/10.1029/132GM07>
- Su Y., Tang H., Sylvester P.J., Liu C., Qu W., Hou G., Cong F. (2007) Petrogenesis of Karamaili alkaline A-type granites from East Junggar, Xinjiang (NW China) and their relationship with tin mineralization. *Geochem. J.*, **41**(5), 341-357.
- Tischendorf G., Forster H.-J., Gottesmann B., Rieder M. (2007) True and brittle micas: composition and solid-solution series. *Mineral. Mag.*, **71**, 285-320.
- Volchek E.N., Chervyakovsky V.S. (2017) On the petrogeochemistry of volcanic rocks of siliceous composition from the Early Carboniferous deposits of the Magnitogorsk zone of the Southern Urals. *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 164, 104-109. (In Russ.)
- Wang Q., Xu J.-F., Jian P., Bao Z.-W., Zhao Z.-H., Li C.-F., Xiong X.-L., Ma J.-L. (2006) Petrogenesis of Adakitic Porphyries in an Extensional Tectonic Setting, Dexing, South China: Implications for the Genesis of Porphyry Copper Mineralization. *J. Petrol.*, **47**(1), 119-144. <https://doi.org/10.1093/petrology/egi070>
- Wang Q., Zhao Z.-H., Bao Z.-W., Xu J.-F., Liu W., Li C.F., Bai Z.-H., Xiong X.L. (2004) Geochemistry and Petrogenesis of the Tongshankou and Yinzu Adakitic Intrusive Rocks and the Associated Porphyry Copper-Molybdenum Mineralization in Southeast Hubei, East China. *Res. Geol.*, **54**, 137-152. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2004.tb00195.x>
- Whalen J.B., Curri K.L., Chappell B.W. (1987) A-Type Granites Geochemical Characteristics, Discrimination and Petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **95**, 407-419.
- Wittke W., Sykes R. (1990) Rock mechanics. Berlin, Springer, 587 p.

- Wu F., Liu X., Jia W., Lei Y. (2017) Highly fractionated granites: Recognition and research. *Sci. China Earth Sci.*, **60**, 1201-1219. <https://doi.org/10.1007/s11430-016-5139-1>
- Zhdanov A.V., Obodov V.A., Makaryev L.B., Matyushkov A.D., Molchanova E.V., Stromov V.A., Polyanskaya T.L., Kaltashev A.P. (2003) Additional geological study of the scale 1 : 200 000 and preparation for publication of the state geological map-200 of the territory of sheet N-40-XXVIII (Uchalinskaya area), 284 p. (In Russ.)
- Znamensky S.E., Kholodnov V.V., Danilenko S.A. (2014) Rb-Sr data on wallrock metasomatites of the Maly Karan gold deposit (Southern Urals). *Geol. sb.*, **11**, 202-205. (In Russ.)
- Zorin Yu.A., Turutanov E.Kh., Kozhevnikov V.M., Rasskazov S.V., Ivanov A.V. (2006) On the nature of Cenozoic upper mantle plumes in Eastern Siberia (Russia) and Central Mongolia. *Geologiya i geofizika*, **47**(10), 1060-1074. (In Russ.)

## Физико-химические модели низкотемпературного взаимодействия морской воды и базальтового стекла в присутствии $\text{CO}_2$ и $\text{CH}_4$

В. В. Масленников, Г. А. Третьяков

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

Поступила в редакцию 27.12.2024 г., принята к печати 16.01.2025 г.

**Объекты исследования.** Морская вода, базальты и продукты их преобразования. **Цель.** Оценить особенности поведения химических элементов, минеральных парагенезисов и условий минералообразования при низкотемпературном взаимодействии базальтов с морской водой, в том числе при дополнительном поступлении в систему растворенных  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . **Метод.** Физико-химическое моделирование взаимодействия морской воды и базальтового стекла выполнялось в программном комплексе “Селектор” в закрытых системах в связи с изменением параметра  $\xi = -\lg(\text{морская вода/базальт} - \text{Sw/Bs})$ . **Результаты.** По данным физико-химического моделирования процесса взаимодействия базальтовых стекол с морской водой (закрытая система) во флюидодоминирующей части модели ( $\xi > 3$ ) в окислительных условиях отлагаются кварц, гетит, селадонит, шабазит, манганит и гиббсит. По мере нарастания относительного количества прореагировавшего базальта ( $\xi < 3$ ) снижается Eh, гетит сменяется гематитом и магнетитом в ассоциации с пиритом, сапонитом, хлоритом и цеолитами. При добавлении в систему  $\text{CH}_4$  на стадии раннего диагенеза в слабощелочных ( $\text{pH} \approx 10$ ) и восстановительных условиях ( $\text{Eh} < 0$ ) кварц, гетит и манганит не отлагаются, появляются брусит, хлорит, хризотил и пирит при низкой концентрации Fe в растворе. На стадии позднего диагенеза в щелочных условиях ( $\text{pH} > 10$ ) значительная часть Si и небольшая часть Fe переходят в раствор, при этом, кроме сапонита, хлорита, селадонита, хризотила и цеолитов, в системе доминируют пирит и магнетит. Поступление  $\text{CO}_2$  (1 моль/л) в систему существенно меняет картину модели: на ранних этапах ( $\xi > 5$ ) отлагается лишь халцедон в кислых ( $\text{pH} < 3$ ) окислительных ( $\text{Eh} = 1$ ) условиях. При пониженных значениях Eh в кислых условиях ( $\xi = 2-3$ ) в раствор переходят повышенные количества Fe и Al, содержания которых резко снижаются в нейтральных и слабощелочных ( $\text{pH} > 8$ ) восстановительных условиях позднего диагенеза. На этой же стадии доминируют силикаты магния, магнетит, пирит и гематит, однако оксиды железа не образуют рудных концентраций в твердофазных продуктах реакций. **Вывод.** В целом полученные парагенезисы соответствуют природным продуктам диагенеза вулканических стекол базальтового состава.

**Ключевые слова:** диагенез, гальмиролиз, базальты и их гиадокластиты, минимизация свободной энергии Гиббса, минеральные парагенезисы, метан, уголекислота

### Источник финансирования

Работа выполнялась по проекту РНФ № 22-17-00215

## Physicochemical models of low-temperature seawater–basaltic glass interaction in the presence of $\text{CO}_2$ and $\text{CH}_4$

Valery V. Maslennikov, Gennady A. Tret'yakov

Institute of Mineralogy, South ural Federal Scientific Center for Mineralogy and Geoecology, UB RAS, Miass 456317, Russia,  
e-mail: mas@mineralogy.ru

Received 27.12.2024, accepted 16.01.2025

**Research subject.** Seawater, basalts, and products of their transformation. **Aim.** To assess the behavior of chemical elements, mineral assemblages, and mineral formation conditions during low-temperature seawater–basalt interaction, including the additional input of dissolved  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  to the system. **Method.** Physicochemical modeling of seawater–basalt interaction was conducted using the Selektor software in closed systems based on changes in the  $\xi = -\lg(\text{seawater} - \text{ba-})$

**Для цитирования:** Масленников В.В., Третьяков Г.А. (2025) Физико-химические модели низкотемпературного взаимодействия морской воды и базальтового стекла в присутствии  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . *Литосфера*, 25(5), 1104–1119. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1104-1119>. EDN: HEJDSG

**For citation:** Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A. (2025) Physicochemical models of low-temperature seawater–basaltic glass interaction in the presence of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . *Lithosphere (Russia)*, 25(5), 1104–1119. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1104-1119>. EDN: HEJDSG

salt – Sw/Bs) parameter. *Results.* According to the conducted physicochemical modeling of seawater–basaltic glass interaction (closed system), quartz, goethite, celadonite, chabazite, manganite, and gibbsite are precipitated at the fluid-dominated part of the model ( $\xi > 3$ ) under oxidizing conditions. An increase in the relative amount of reacted basalt ( $\xi < 3$ ) leads to a decrease in the Eh value and the replacement of goethite by hematite and magnetite in assemblage with pyrite, saponite, chlorite, and zeolites. The addition of  $\text{CH}_4$  to the system during early diagenesis under slightly alkaline ( $\text{pH} \approx 10$ ) and reducing conditions ( $\text{Eh} < 0$ ) results in the formation of brucite, chlorite, chrysotile, and pyrite at low Fe concentrations in solution and the absence of quartz, goethite, and manganite. During late diagenesis under alkaline conditions ( $\text{pH} > 10$ ), a significant Si and low Fe amount passes to the solution, while pyrite and magnetite dominate in the system in addition to saponite, chlorite, celadonite, chrysotile, and zeolites. The contribution of  $\text{CO}_2$  (1 mole/L) to the system significantly changes the model; thus, only chalcedony is precipitated at the early stages ( $\xi > 5$ ) under acidic ( $\text{pH} < 3$ ) oxidizing ( $\text{Eh} = 1$ ) conditions. At reduced Eh values under acidic conditions ( $\xi = 2\text{--}3$ ), the high Fe and Al content passes to the solution and strongly decreases under neutral and slightly alkaline ( $\text{pH} > 8$ ) reducing conditions of late diagenesis. At the same stage, Mg silicates, magnetite, pyrite, and hematite are dominant; however, the Fe oxides do not form economic concentrations in solid reaction products. *Conclusions.* In general, our results correspond to natural diagenetic products of basaltic glass.

**Keywords:** diagenesis, halmyrolysis, basalts and their hyaloclastites, minimization of free Gibbs energy, mineral assemblages, methane, carbon dioxide

#### Funding information

This work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-17-00215

#### Acknowledgements

We are grateful to N.R. Ayupova and I.Yu. Melekestseva for their contribution to the preparation of the manuscript.

## ВВЕДЕНИЕ

Модели взаимодействия нагретой морской воды с базальтами успешно реализуются при верификации гидротермально-метасоматических и гидротермально-осадочных гипотез рудообразования. Эксперименты и физико-химическое моделирование взаимодействия морская вода–порода в высокотемпературных гидротермальных системах послужили основой для развития рециклинговых моделей сульфидообразования и сопутствующего донного окисного железнакопления на гидротермальных полях современных черных курильских и древних колчеданных месторождений (Гричук, 2000; Третьяков, 2015; Tivey, McDuff, 1990; Tivey, 1995; McCollom, Shock, 1998; Palandri, Reed, 2004; Bethke, 2008; Bach, Klein, 2009; Silantyev et al., 2011; Grichuk, 2012; Melekestseva et al., 2014; 2017; Pierre et al., 2018). Термодинамическое моделирование взаимодействия морская вода–базальт в среднетемпературных условиях (150–275 °C) указывает на возможность появления сапонита, цеолитов, хлорита и гидротермальных флюидов, содержащих железо, кремнезем и марганец. При смешении таких флюидов с холодной морской водой должно происходить отложение кварца, гематита и пирролюзита на морском дне (Старикова, 2010).

Вместе с этим в океанах происходят процессы окисного железнакопления и при средне- и низкотемпературных процессах взаимодействия остывающих базальтов с морской водой на стадии активного окисления (Куornosов, 1986), так называемого горячего гальмиролиза или диагенеза (Харин, 1981). Периодически появляются сведения о важной роли низкотемпературного гальмиролиза гиалокластитов для формирования гидроксидно-окисных Fe-Mn осадков на дне современных океанов (Коссовская и др., 1982; Авдонин, Сергеева, 2006; Benzerara et al., 2007), как правило, при участии бактерий (Авдонин и др., 2019).

Существенно меньше сведений о роли гальмиролиза и (или) диагенеза гиалокластитов базальтового состава в формировании оксидов железа в рудах стратиформных железорудных (Hümmel, 1922; Flick, Nesbor, 1990; Рудницкий и др., 2013; Ayupova et al., 2020; Ятимов, 2022; Novoselov et al., 2023) и колчеданных (Пуркин, Денисова, 1987; Злотник-Хоткевич, 1989; Злотник-Хоткевич, Петрова, 1979; Maslennikov et al., 2012, 2019) месторождений. В качестве доказательства участия гальмиролиза и диагенеза в окисном железнакоплении приводятся признаки как переслаивания гиалокластитов с гематитом и магнетитом, так и замещения гиалокластов этими минералами. Физико-химическим

моделированием в системе  $\text{FeS}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  показано, что гальмиролиз сульфидно-серпентинитовых осадков в конечном счете приводит к формированию магнетита, сидерита и гидроксидов железа, что соответствует природным данным (Масленников и др., 2009; Токсичные элементы ..., 2014). Однако физико-химическое моделирование низкотемпературного природного гальмиролиза и диагенеза гиадокластитов базальтового состава до настоящего времени не было выполнено.

Еще меньше известно о влиянии газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) на гальмиролиз и диагенез осадков, хотя осадки современных океанов и морей нередко характеризуются повышенными концентрациями газовой составляющей по сравнению с “нормальной” морской водой (Леин, Иванов, 2009; Judd, 2009; Marine ..., 2010; Di Bella et al., 2019, 2021; Aiurra et al., 2021). Однако влияние газов на минеральные парагенезисы и условия взаимодействия базальтов с морской водой все еще остается количественно не оцененным.

Таким образом, задача статьи – показать результаты физико-химического моделирования взаимодействия морской воды с базальтами, в том числе и в присутствии дополнительных количеств  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в низкотемпературных условиях.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В целях проверки условий формирования низкотемпературных минеральных парагенезисов выполнены расчеты взаимодействия морской воды с базальтовым стеклом. Рассмотрены три модели взаимодействия базальтов с морской водой: 1) фоновая – без участия газов (рис. 1); 2) с добавлением  $\text{CH}_4$  (рис. 2); 3) с добавлением  $\text{CO}_2$  (рис. 3).

Моделирование методом минимизации свободной энергии Гиббса в условиях локального равновесия выполнялось в программе “Селектор” (Карпов и др., 1995; Karпов et al., 1997; Чудненко, 2010). Использована мультисистема, применявшаяся нами ранее в расчетах по взаимодействию базальта и перидотита с морской водой (Melekestseva et al., 2014, 2017; Toffolo et al., 2020). В нее вошли независимые компоненты (элементы) Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Br, C, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, H, I, K, Mg, Mn, N, Na, Ni, O, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Te, Ti, Tl, Zn. Из расчетов исключены ранее использовавшиеся Sr-клиноптилолит, джайпурит, сапфирин, ломонит, биксбиит, гаусманнит, хиолит как не соответствующие низкотемпературным условиям упомянутых моделей. Пирролизит исключен вследствие того, что по данным изучения железомарганцевых конкреций в равновесии с морской водой находятся минералы тодорокит и бернессит (к сожалению, для них нет термодинамических констант), а пирролизит образуется в результате диагенеза, понижая содержание марганца в растворе на два порядка.

В расчетах применялся сценарий взаимодей-

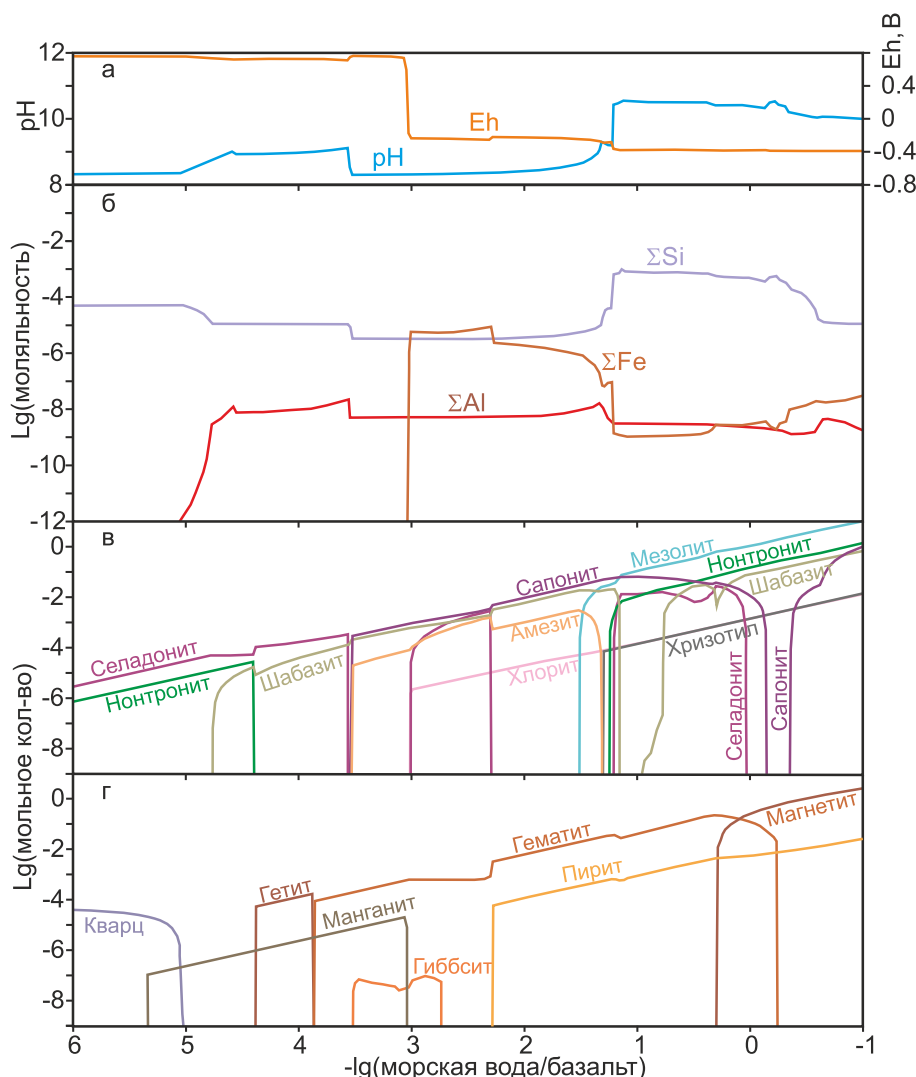
ствия твердофазного материала с морской водой в соответствии с изменением химического состава мультисистемы в зависимости от соотношения морская вода/базальт ( $-\text{Sw}/\text{Bs} = \xi$ ) по схеме Х.С. Хелгесона (Helgeson, 1968). Отношение  $\text{Sw}/\text{Bs}$  задавалось изменением количества твердого вещества к 1 л морской воды по логарифмическому закону (десятичный логарифм) с шагом 0.02 (см. рис. 1). Алгоритм программы “Селектор” основан на принципе минимизации свободной энергии Гиббса в условиях локального равновесия в закрытой системе.

В целях анализа влияния газовых сипов на состав расчетных минеральных парагенезисов в систему добавлялись постоянные количества  $\text{CH}_4$  – 0.1 моль – и  $\text{CO}_2$  – 1 моль. Добавление метана имитировало примесь органического вещества, а также деятельность метаногенных бактерий или в небольшой степени участие метановых сипов. Добавление углекислого газа может быть соотнесено с окислением органического вещества сипами в процессе подводного выветривания. Степень протекания реакции  $\xi = -\lg(\text{морская вода/базальт})$ , т.е. возрастание количества базальтового стекла, вовлеченного в реакцию с морской водой, изменялось от 6 до –1. Исходный состав реагирующих веществ в системе приведен в табл. 1.

Моделирование взаимодействия оценивалось при  $T = 2^\circ\text{C}$  и давлении 200 бар (1932 м водного столба морской воды), т.е. при параметрах, характерных для взаимодействия базальтов с морской водой в придонных глубоководных условиях (Курносов, 1986). Построение графиков выполнялось по специальной методике и написанному на языке VBA алгоритму, что позволило существенно повысить точность построения графиков и оперативность обработки информации, рассчитываемой в “Селекторе”, по сравнению с начальным вариантом программы (Чудненко, 2010).

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Расчеты показали, что для повышенных значений  $\xi > 3$  для всех моделей, кроме добавки  $\text{CH}_4$ , т.е. при сильной промывке морской водой, в системе сохраняется окислительная обстановка (см. рис. 1а, 2а, 3а). Окислительные или восстановительные условия в системе определяются, прежде всего, наличием растворенного кислорода в морской воде, иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также соотношением  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  в составе исходной породы. При  $\xi < 3$  (см. рис. 1а, 3а) она резко меняется на восстановительную, что отражается переходом графика Eh через нулевое значение (для системы с добавкой  $\text{CO}_2$  переход постепенный при  $\xi = 0.84$ ; см. рис. 3а). Для фоновой системы и с добавкой  $\text{CH}_4$  (см. рис. 1, 2) pH не опускается ниже 8, а при  $\xi < 1.2$  становится больше 10, т.е. в равновесной закрытой системе возникают высокощелоч-



**Рис. 1.** Графики результатов расчетов взаимодействия морской воды (1 л) и переменного количества базальтового стекла при 2 °С и 200 бар (1932 м водного столба морской воды).

а – графики Eh и pH. Здесь и далее на рисунках по оси абсцисс отложен параметр  $\xi = -\lg(\text{морская вода/базальт, Sw/Bs})$ ; б – кривые суммарных содержаний растворенных Al, Fe и Si; в – графики силикатных минералов, отлагающихся при взаимодействии морской воды и базальтового стекла; г – то же для окси- и гидроксидных минералов.

**Fig. 1.** The calculation results for the interaction of seawater (1 l) and a variable amount of basaltic glass at 2 °C and 200 bar (1932 m of seawater column).

а – lines of total Eh and pH graphs, here and in Figs 2–3, the vertical lines corresponds to  $\xi$  values  $-\lg(\text{seawater/basalt, Sw/Bs})$ ; б – the lines of total contents of dissolved Al, Fe and Si; в – the lines of silicate minerals precipitated during the interaction of seawater and basaltic glass; г – the lines of oxy- and hydroxide minerals.

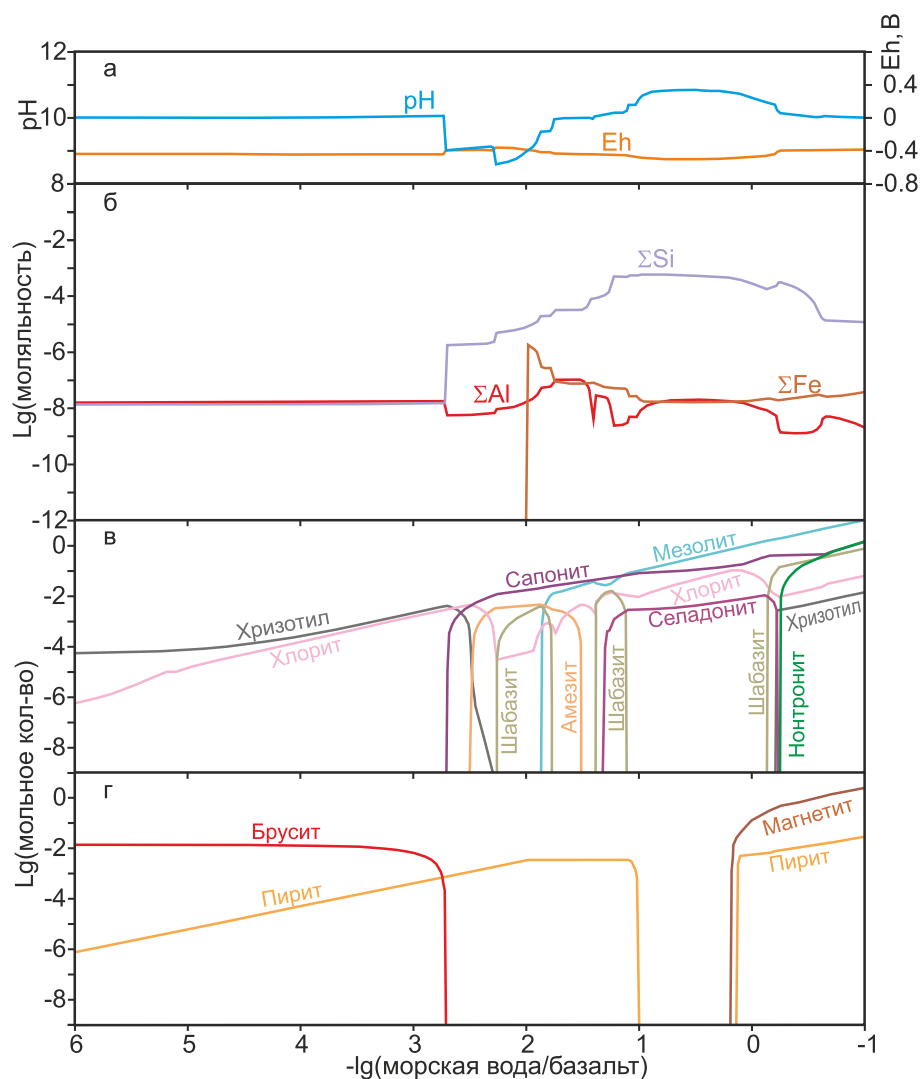
ные условия. Другая картина в отношении pH наблюдается в системе с добавкой  $\text{CO}_2$ : кислые условия доминируют при  $\xi$  от 6 до 1.2, близкие нейтральные – при  $\xi$  от 1.2 до 0.2 и щелочные – при  $\xi < 0.2$  (см. рис. 3а).

В окислительной области в системе с морской водой без добавок устойчива ассоциация нонтронит + селадонит + шабазит + манганит + гематит  $\pm$  кварц  $\pm$  гетит  $\pm$  гиббсит (см. рис. 1в, 1г). (В решениях появляются ряд сульфидных минералов

и минералы с титаном, но в данной работе они не рассматриваются вследствие незначительного влияния на геохимию системы в низкотемпературных условиях). В системе с добавлением метана (см. рис. 2) нет окислительных условий на всем расчетном интервале. Для сценария с добавлением  $\text{CO}_2$  (см. рис. 3в, г) в окислительных условиях характерны лишь халцедон и нонтронит.

В восстановительной обстановке во всех рассматриваемых моделях (см. рис. 1–3в, г; табл. 3) появля-





**Рис. 2.** Графики результатов расчетов взаимодействия морской воды (1 л) и переменного количества базальтового стекла с добавлением 0.1 моля  $\text{CH}_4$  (const).

Условные обозначения – см. рис. 1.

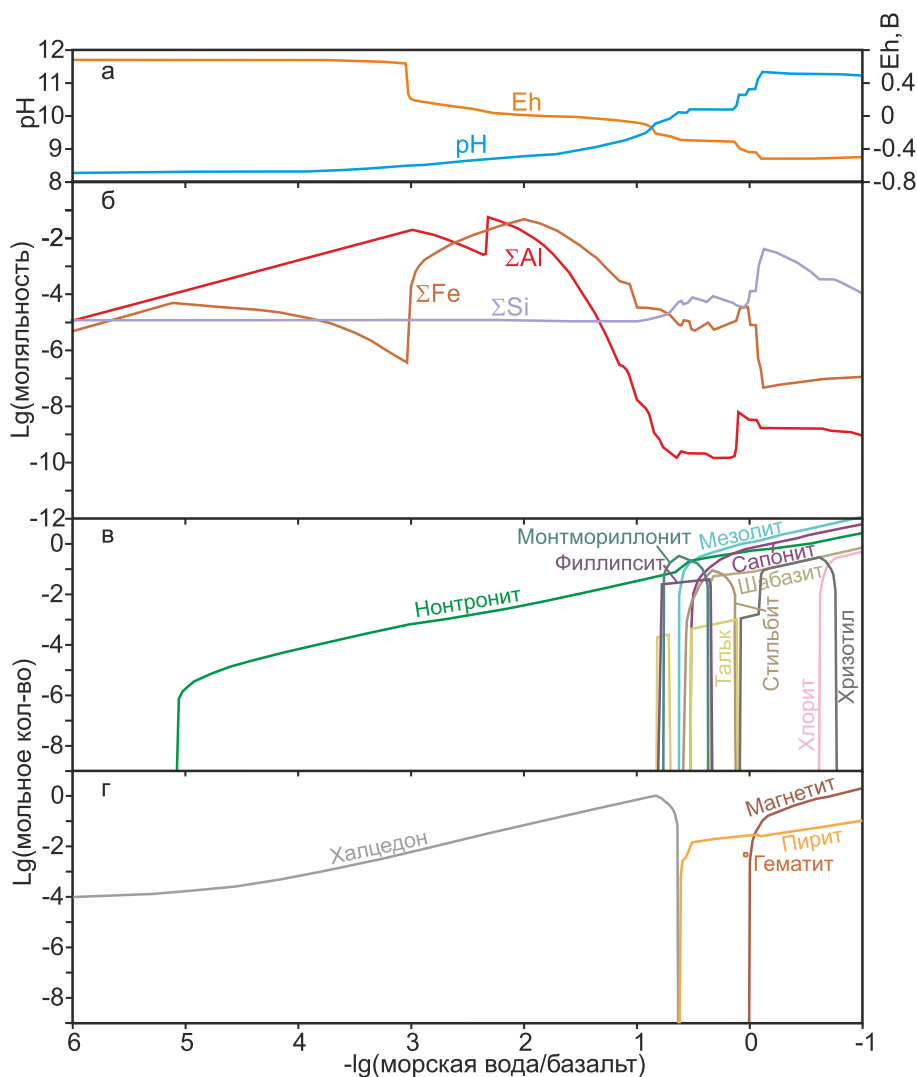
**Fig. 2.** The calculation results for the interaction of seawater (1 l) and a variable amount of basaltic glass with the addition of 0.1 mol of  $\text{CH}_4$  (const).

Symbols – see Fig. 1.

ются пирит и минералы, характерные для палагонитовых природных ассоциаций – смеси цеолитов, глинистых минералов, смешанослойных силикатов и частично оксидов и гидроксидов железа. Среди цеолитов во всех случаях отмечаются шабазит, мезолит, в системе с  $\text{CO}_2$  к ним добавляется филлипсит. Среди глин и смешанослойных силикатов фиксируются повсеместно сапонит, нонтронит, хлорит, амезит. В системах с  $\text{CH}_4$  к ним присоединяется селадонит, а с  $\text{CO}_2$  – монтмориллонит и тальк.

В системе с добавлением 0.1 моля  $\text{CH}_4$  восстановительные условия фиксируются для всех значений отношения Sw/Bs. Показательно отсутствие

гематита в полученном решении. В качестве реперных элементов для оценки равновесных концентраций в моделируемом растворе выбраны Fe, Al и Si – основные элементы большинства железисто-окисных руд осадочного происхождения, в том числе и железистых кварцитов. По данным моделирования оценено их содержание в растворе, равновесном с рассчитанными минеральными парагенезисами в условиях низких температур. Как показали расчеты, для моделей Sw + Bs и с добавлением  $\text{CH}_4$  (см. рис. 1б, 2б) по содержанию железа резко обособились две области – с окислительными и восстановительными условиями. В первой его ко-



**Рис. 3.** Графики результатов расчетов взаимодействия морской воды (1 л) и переменного количества базальтового стекла с добавлением 1 моля  $\text{CO}_2$  (const).

Условные обозначения – см. рис. 1.

**Fig. 3.** The calculation results of the interaction of seawater (1 l) and a variable amount of basalt glass with the addition of 1 mole of  $\text{CO}_2$  (const).

Symbols – see Fig. 1.

личество очень низкое, тогда как во второй возрастает до значений  $8.68 \times 10^{-6}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  для  $\xi = 2.3$  в системе без дополнительных веществ. В табл. 2 приведены минимальные и максимальные содержания кремния и алюминия в растворе.

Как следует из таблицы, содержания Al в растворе при взаимодействии морской воды и базальтового стекла очень низкие и не превышают  $1.11 \times 10^{-7}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Причем максимальные его значения достигаются в окислительной обстановке. Это значит, что Al сохраняется в минеральном веществе и не выносится раствором в условиях закрытых систем в приближении локального равновесия.

Железо также не выносится из минеральной части, но его максимумы лежат в восстановительной или переходной областях диаграмм (см. рис. 1–3 и табл. 2).

Более высокие максимумы Si (до  $7.63 \times 10^{-3}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ) приурочены к восстановительным высокощелочным условиям ( $\text{pH} = 10.5\text{--}11$ ) рассматриваемых систем. Это значит, что кремний может выноситься из минеральной матрицы при реакции базальтового стекла с морской водой.

В сценарии с добавкой  $\text{CO}_2$  создаются другие условия извлечения элементов из твердых фаз. В интервале  $3 > \xi > 1.2$  при низких pH, когда рас-

**Таблица 1.** Состав исходных веществ в расчетах (атомные количества элементов)**Table 1.** Composition of the starting components in the calculations (atomic quantities of elements)

Элемент	Базальтовое стекло (1 кг)	Морская вода (на 1 кг H <sub>2</sub> O)
Ag	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.9 \times 10^{-11}$
Al	2.97	$1.1 \times 10^{-9}$
As	$2.27 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-8}$
Au	$6.1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-13}$
B	$6.289 \times 10^{-4}$	$4.162 \times 10^{-4}$
Ba	$3.578 \times 10^{-4}$	$1.09 \times 10^{-7}$
Bi	$3.5 \times 10^{-8}$	
Br	$4.74 \times 10^{-6}$	$8.385 \times 10^{-4}$
C	$5.838 \times 10^{-3}$	$2.248 \times 10^{-3}$
Ca	2.0718	$1.028 \times 10^{-2}$
Cd	$1.266 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-10}$
Cl	$3.621 \times 10^{-3}$	0.546
Co	$7.535 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-11}$
Cr	$6.493 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-9}$
Cu	$1.3 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-9}$
F	$1.494 \times 10^{-2}$	$6.843 \times 10^{-5}$
Fe	1.376	$5.4 \times 10^{-10}$
H	0.318	$1.14 \times 10^{-3}$
I	$4.544 \times 10^{-7}$	$4.57 \times 10^{-7}$
K	0.041	$1.02 \times 10^{-2}$
Mg	1.885	0.053
Mn	0.025	$3.6 \times 10^{-10}$
N	$5.501 \times 10^{-6}$	0.001
Na	0.807	0.469
Ni	$4.01 \times 10^{-3}$	$8.2 \times 10^{-9}$
O	28.109	0.1196
P	0.023	$2.002 \times 10^{-6}$
Pb	$3.297 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-11}$
S	0.031	0.028
Sb	$1.46 \times 10^{-7}$	$1.64 \times 10^{-9}$
Se	$4.132 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-9}$
Si	8.425	$9.97 \times 10^{-5}$
Sr	$1.6 \times 10^{-3}$	$8.902 \times 10^{-5}$
Te	$2.4 \times 10^{-8}$	$5.5 \times 10^{-13}$
Ti	0.178	
Tl	$1.16 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-11}$
Zn	$1.1398 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-9}$

Примечание. Данные по базальтовым стеклам Атлантики загружены из базы данных PetDB (<https://search.earthchem.org/>), см. также (Melekestseva et al., 2017)), морская вода из (Maigne..., 2010). Данные из литературных источников пересчитаны на атомные количества элементов, состав морской воды скорректирован до значения pH = 8.06 ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  бар) добавлением 0.00014 м HCl.

Note. Data on Atlantic basaltic glasses were downloaded from the PetDB database (<https://search.earthchem.org/>), see also (Melekestseva et al., 2017)), seawater from (Maigne..., 2010). Data from literary sources were recalculated to atomic quantities of elements, the composition of seawater was adjusted to pH = 8.06 ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1$  bar) by adding 0.00014 m HCl.

твор находится в равновесии с нонтронитом и халцедоном, железо переходит в раствор в повышенных количествах (до  $6.44 \times 10^{-3}$  моль) в виде ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{FeCl}^+$ . При этих же параметрах наблюдается и максимум Al (до  $7.16 \times 10^{-3}$  моль,  $\xi = 2.32$ ) при одновременно низких содержаниях Si в растворе.

Оценки содержаний гетита, гематита, магнетита и пирита в моделируемых системах (табл. 3) показали, что максимальные массовые проценты в окисленной парагенетической ассоциации достигаются для гетита в системе базальтовое стекло–морская вода (без добавок) при  $\xi = 4.38$ , то же для гематита и магнетита (см. табл. 3). В восстановленной области пирит максимален (12.57 мас. %,  $\xi = 2$ ) в системе с добавкой метана. Следует отметить, что образующихся названных выше железистых минералов меньше, чем силикатов, чтобы образовать значимые их количества, сравнимые с рудными концентрациями. Силикатные минералы во всех расчетных системах являются доминирующими фазами, их содержания порой на десятки процентов превышают железосодержащие оксиды и гидроксиды (см. табл. 3, 4).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Соотношения гальмиролиза и диагенеза

В настоящее время до сих пор сохраняется проблема разделения таких важных процессов преобразования осадков, как гальмиролиз и диагенез (Фролов, 1992).

Гальмиролиз, или “подводное выветривание” – совокупность процессов механического, химического и биохимического преобразования осадков на поверхности дна при взаимодействии их с морской водой (*гали* – море, *мирос* – мазь, *лизис* – распад) (Hümmel, 1922). К настоящему времени стало общепринятым, что для гальмиролиза характерны процессы растворения, окисления, гидратации, гидролиза, ведущие к химическому разрушению минералов и возникновению новых (сметитов, природных хлоритов, гидрослюд, глауконита, палыгорскита, цеолитов, фосфатов, оксидов железа и марганца) (Fairbridge, 1983). Процессы гальмиролиза развиваются в открытой системе при значительном доступе свежей океанической воды, а значит, и таких активных реагентов подводного выветривания, как  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  (Фролов, 1992). В условиях диагенеза перераспределение химических элементов и образование аутигенных минералов в основном происходят в иловых и поровых водах в процессе старения осадка в закрытой системе, дегидратации, дегазации, уплотнения частиц, снижения пористости и перехода разжиженного осадка в породу (Страхов, 1960; Фролов, 1992; Larsen et al., 1979; Singer, Müller, 1983). Некоторыми исследователями гальмиролиз в узком смысле рассматривается как ранняя окисли-

**Таблица 2.** Максимальные и минимальные суммарные содержания Al, Fe и Si в растворе модельных расчетных систем (моль/кг H<sub>2</sub>O)

**Table 2.** Maximum and minimum total contents of Al, Fe and Si in the solution of model calculation systems (mol/kg H<sub>2</sub>O)

Элемент	Sw + Bs		+0.1 моль CH <sub>4</sub>		+1 моль CO <sub>2</sub>	
	Min/max	ξ	Min/max	ξ	Min/max	ξ
Al	1.16 × 10 <sup>-12</sup> / 2.21 × 10 <sup>-8</sup>	5.1 3.56	1.19 × 10 <sup>-9</sup> / 9.86 × 10 <sup>-8</sup>	−0.46 1.6	9.92 × 10 <sup>-11</sup> / 7.16 × 10 <sup>-3</sup>	0.64 2.32
Fe	1.11 × 10 <sup>-14</sup> / 8.68 × 10 <sup>-6</sup>	5.9 2.3	2.09 × 10 <sup>-18</sup> / 1.61 × 10 <sup>-6</sup>	6 1.98	1.97 × 10 <sup>-8</sup> / 6.44 × 10 <sup>-3</sup>	−0.12 2
Si	3.40 × 10 <sup>-6</sup> / 1.06 × 10 <sup>-3</sup>	3.52 1.14	1.29 × 10 <sup>-8</sup> / 5.77 × 10 <sup>-4</sup>	6 −0.9	2.86 × 10 <sup>-6</sup> / 6.43 × 10 <sup>-4</sup>	1.16 −0.12

Примечание. В первой строке таблицы – обозначение моделируемой системы. ξ = −lg(Sw/Bs), “+” означает, что к системе морская вода–базальтовое стекло добавлено постоянное количество названного компонента. Min и Max – соответственно минимальное и максимальное суммарное содержание элемента, полученное в решении для данного ξ.

Note. The first row of the table shows the designation of the system being modeled. ξ = −lg(Sw/Bs), “+” means that a constant amount of the named component has been added to the seawater–basalt glass system. Min and Max are the minimum and maximum total content, respectively, of the element obtained in the solution for a given ξ.

**Таблица 3.** Максимальные содержания (мас. %) окислов, гидроокислов и Fe-сульфидов в моделях для определенных расчетных соотношений морская вода–базальтовое стекло (ξ)

**Table 3.** Maximum contents (wt %) of oxides, hydroxides and Fe-sulfides in models for certain calculated seawater–basaltic glass ratios (ξ)

Минерал	Sw + Bs		+0.1 моль CH <sub>4</sub>		+1 моль CO <sub>2</sub>	
	Max	ξ	Max	ξ	Max	ξ
Гетит	9.96	4.38	–	–	–	–
Гематит	9.71	3.04	–	–	0.19	0.1
Магнетит	7.35	−0.26	6.48	−0.62	4.07	−1
Пирит	0.47	0.44	12.57	2	0.44	0.36
Пирротин	–	–	2.18	1	–	–

Примечание. Пояснения – см. табл. 2. Здесь и в табл. 4 прочерк – минерала нет в решении или его содержание менее 0.01%.

Note. Explanations – see Table 2. Here and in Table 4 a dash means that either the mineral is not present in the solution or its content is less than 0.01%.

тельная стадия диагенеза (Клёнова, 1948; Страхов, 1960). В ряде случаев разделение признаков гальмиролиза и диагенеза затруднительно, поэтому используют совмещенный термин “гальмиролиз-диагенез” (Геохимия диагенеза..., 1980).

В наших моделях расчет проводился в закрытой системе, характерной для перехода от раннего к позднему диагенезу. В левой части графиков при доминировании морской воды при участии CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> условно стадия диагенеза совмещена с гальмиролизом, который обычно происходит в открытой системе. Однако содержания CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> в нормальной морской воде не очень высокие (Kamrnan et al., 2014), поэтому продукты гальмиролиза должны быть проявлены слабо.

В соответствии с этими определениями рассчитанные нами графики можно разделить на две части. Левая вододоминирующая часть соответствует раннему диагенезу, когда морская вода значительно преобладает над количеством прореагировавшего базальтового стекла, правая – порододоминирующая часть – позднему диагенезу. Следует отметить, что в данном контексте термин “гальмиролиз” не используется, поскольку рассчитывается закрытая система, хотя начальные субщелочные окислительные условия характерны для этого процесса. Очевидно, что в этом варианте моделирования процессы гальмиролиза не могут считаться завершенными.

**Таблица 4.** Максимальные содержания силикатов и халцедона (мас. %) в решениях по взаимодействию морской воды и базальтового стекла для различных степеней протекания реакции ( $\xi$ )**Table 4.** Maximum contents of silicates and chalcedony (wt %) in solutions for the interaction of seawater and basalt glass for different degrees of reaction ( $\xi$ )

Минерал	Sw + Bs		+0.1 моль $\text{CH}_4$		+1 моль $\text{CO}_2$	
	Max	$\xi$	Max	$\xi$	Max	$\xi$
Нонтронит	22.8	4.6	—	—	13.7	3.04
Селадонит	76.8	4.8	—	—	—	—
Шабазит	63.6	3.54	—	—	10.93	0.78
Сапонит	32.3	1.32	54.35	2.26	21.96	–0.8
Мезолит	51.0	0.3	51.0	–0.12	42.33	–0.6
Хлорит	—	—	44.33	2.5	—	—
Амезит	—	—	22.7	2.6	—	—
Халцедон	—	—	—	—	До 100	—

Примечание. Пояснения – см. табл. 2, 3.

Note. Explanations – see Table 2, 3.

### О взаимодействии океанской воды с базальтами

Считается, что гальмиролиз и диагенез пиллоулав базальтового состава на дне океанов происходит медленно с изменениями лишь тонкой стекловатой корки (Курносов, 1986). Однако очевидно, что скорость и, соответственно, эффективность гальмиролиза мелкообломочных гиалокластитов будет гораздо выше, поскольку, как известно из классической химии, скорость реакции увеличивается пропорционально увеличению площади поверхности частиц.

При гальмиролизе и диагенезе базальтовых гиалокластитов в первую очередь разрушается вулканическое стекло, переходя при гидратации в палагонит (Bonatti, 1965, 1967; Коссовская и др., 1982; Япаскерт, 2008) и смесь глинистых минералов (сапонит, смектит, хлорит), оксигидроксидов и оксидов железа (гетит, гематит) и цеолиты (Коссовская и др., 1982; Дриц, Коссовская, 1989; Дубинин, 2006).

В левой части графика ( $\xi < 3$ ), при доминировании морской воды над количеством базальта растворы характеризуются высокими Eh и субщелочными значениями pH (см. рис. 1a). В этих условиях доминирует кварц ( $\xi = 6-5$ ) в равновесии с второстепенными силикатными минералами – нонтронитом и селадонитом.

В древних отложениях преобразованными аналогами этой ассоциации, очевидно, являются апогиалокластитовые кремнистые пелитолиты и силициты, сформированные в кровле гиалокластитовых тефротурбидитов (Масленников, 1991). В интервале  $\xi = 5.3-3$  появляется манганит, частично в ассоциации с гетитом. Ассоциация кварца, ман-

ганита и гетита соответствует яшмовым фациям, перекрывающим многие базальтовые комплексы (Брусницын, Жуков, 2010). Еще в 1936 г. выдающийся геолог Л.С. Либрович считал яшмы Южного Урала продуктами взаимодействия морской воды с пеплами (Либрович, 1936). Позже было обосновано выделение “пеплистых яшм”, развивавшихся по тонкому пеплу (Хворова, Вишневская, 1987). Действительно, в слоистых яшмах нередко сохраняются реликты гиалокластики (смектиты, гидрослюда, хлорит) базальтового состава (Пуркин, Денисова, 1987; Maslennikov et al., 2012).

В этих же условиях на гайотах глубоководных впадин океанов формируются гальмиролитические и диагенетические оксигидроксиды марганца железомарганцевых конкреций (Авдонин и др., 2007). В этой же части графика появляются шабазит, селадонит и нонтронит, впрочем доминирующие совместно с хлоритом и сапонитом в правой части графика. Интересно, что около значения  $\xi = 3$  фиксируется гиббсит. Аналогами этого гиббсита могут быть субмаринные бокситы островодужных комплексов СУБРа (Урал), переслаивающиеся с яшмами (Масленников, 2021), поскольку бокситы несут признаки замещения базальтовой “пирокластики” минералами глинозема (Огородников, Гладковский, 1975).

В правой части графика начиная с  $\xi = 3$  (см. рис. 1), скорее всего, отражена стадия позднего диагенеза, характеризующегося низкими значениями Eh. В начале этой стадии ( $\xi$  от 3 до 1.3) часть железа поступает в раствор, гетит сменяется гематитом и затем в конце графика ( $\xi \approx 0$ ) – магнетитом. Два последних минерала находятся в ассоциации с пиритом, который обычно является поздним по отно-

шению к оксидам железа в яшмах (Пуркин, Денисова, 1987; Злотник-Хоткевич, Петрова, 1989). Начиная с  $\xi \approx 1$  в растворе резко возрастает содержание кремнезема, тогда как содержание железа падает с повышением количества гематита, магнетита и пирита. Следует заметить, что незначительное количество алюминия в растворе появляется лишь после  $\xi = 5$ , слегка варьируясь и немного возрастая слева направо к концу интервала. Почти весь этот интервал сопровождается формированием хризотила и смектитов (сапонит, нонтронит) с относительно низкими содержаниями алюминия во второстепенном хлорите.

Как показали расчеты, минеральные ассоциации в моделях взаимодействия базальтового стекла и морской воды соответствуют природным палагонитам (цеолиты + глинистые минералы + гидроксиды), развивающимся по базальтам (Bonatti 1967; Jercinovic et al., 1990; Benzerara et al., 2007; Stranghoener et al., 2020; и др.). Расчеты свидетельствуют, что в низкотемпературном процессе взаимодействия морской воды с базальтовым стеклом оксигидроксиды железа, как правило, имеют подчиненное положение по отношению к силикатным минералам (см. табл. 3, 4), что не характерно для железных руд ( $\text{Fe} > 22\text{--}40$  мас. %).

#### О влиянии $\text{CH}_4$

Появление метана в гиалокластитах может быть обусловлено различными причинами, среди которых распад газогидратов и органических веществ, бактериальный метаногенез, а также абиогенные процессы (Леин, Иванов, 2009). Результаты моделирования взаимодействия морской воды с гарцбургитами свидетельствуют о возможной генерации большого количества  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  (Дмитриев и др., 2000), что подтверждено изучением циклов метана в современных океанических ультрамафит-базальтовых комплексах (Леин, Иванов, 2009).

В растворе с 0.1 моля  $\text{CH}_4$  сохраняются низкие значения Eh. В левой части графика вместо кварца, гетита и манганита фоновой системы появляются брусит, хлорит и хризотил при подчиненном количестве пирита (см. рис. 2в, г). В правой части после небольшого снижения pH ( $\xi$  от 2.8 до 2) на всем протяжении в щелочных условиях концентрируются сапонит, хризотил и глинистые минералы, иногда в ассоциации с цеолитами (см. рис. 2в). При этом сохраняются низкие значения Eh раствора. В этих условиях железо может оставаться в растворе в виде иона  $\text{Fe}^{2+}$  в равновесии с пиритом ( $1.61 \times 10^{-6}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ , см. табл. 3, 4), а кремнезем выносятся в форме  $\text{NaHSiO}_3^0$ . Действительно, в правой части графика наблюдается вынос Si и небольшой доли Fe в щелочных условиях. Если в левой части графика гетит, гематит и магнетит не встречаются, то в правой по мере уменьшения параметра  $-\text{Sw}/\text{Bs}$

в интервале  $\xi \approx 0.2 \dots -1$  появляется аутигенный магнетит, нарастает относительное количество пирита (см. рис. 2г).

Пирит, образующийся в современных осадках, содержит обильную информацию о просачивании метана (Леин, Иванов, 2009; Miao et al., 2021). Результаты показывают, что по сравнению с пиритом, образованным в обычных морских осадочных условиях, его содержание возрастает в осадке с глубиной по мере перехода от сульфатсодержащих к метансодержащим иловым водам (Miao et al., 2021). Как колломорфные, так и зернистые разновидности магнетита в осадочных породах и железных рудах нередко рассматриваются как продукты диагенеза (Ayupova et al., 2020; Novoselov et al., 2023; Ятимов, 2022), хотя механизмы образования аутигенного магнетита при просачивании метана все еще не столь ясны.

#### О влиянии $\text{CO}_2$

Судя по результатам моделирования, увеличение количества  $\text{CO}_2$  (1 моль/л) существенно меняет картину графика по сравнению с фоновой системой: на ранней стадии отлагается лишь халцедон в кислых (pH = 3) окислительных ( $E_h = 1$ ,  $\xi > 5$ ) условиях. Результаты расчетов в данной области  $\xi$  могут быть сопоставимы с природными кремнистыми пелитолитами и силицитами, встречающимися в гиалокластитовых толщах базальтового и андезитобазальтового составов (Хворова, Вишневская, 1987).

По мере снижения  $E_h$  в кислых условиях ( $\xi = 3\text{--}2$ ) в раствор переходят максимальные количества Fe и Al, содержания которых резко снижаются в слабощелочных (pH 8) восстановительных условиях позднего диагенеза. В правой части диаграммы в щелочных условиях возрастает количество растворенного кремния. На этой же стадии доминируют силикаты магнезия и цеолиты, а в конечной правой части графика – магнетит, пирит и гематит. Однако рудных концентраций оксиды железа не достигают, поскольку, в отличие от гальмизации, в представленных моделях системы диагенеза закрытые.

Это контрастирует с формированием богатой железорудной минерализации в местах современных выходов  $\text{CO}_2$ . Формирование современных железорудных оолитов и донное замещение вулканокластов гетитом происходит, например, на участках диффузного поступления  $\text{CO}_2$  на склоне вулканогенного острова Панареа (Эолийская островная дуга, Тирренское море) (Di Bella et al., 2019, 2021). Многочисленные текстурные признаки, свидетельствующие о палеовыходах газовых пузырей, фиксируются на поверхности и внутри железорудных слоев, например, на месторождениях Алтае-Саянской группы (Калугин, 1970; Кассандров, 2010; Kalugin, 1973).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Минеральные ассоциации, полученные в расчетах взаимодействия базальтового стекла и морской воды в низкотемпературных условиях, соответствуют природным гальмиролитическим палагонитам (цеолиты + глинистые минералы + оксигидроксиды и оксиды железа и марганца). Для всех моделей, кроме добавки  $\text{CH}_4$ , при сильной промывке в системе сохраняется окислительная обстановка при существенном преобладании жидкой фазы.

2. Подтверждено предположение А.Г. Коссовской с соавторами (1982), что “процесс экстракции и обособления рудоносных выделений может быть приурочен к разным стадиям преобразования базальтов”. Однако физико-химическое моделирование для низкотемпературных условий показывает, что диагенез гиалокластитов, происходящий при уменьшении влияния иловых и поровых вод в закрытой системе, не приводит к формированию богатых железных и марганцевых руд. Вероятно, для формирования значимых промышленных месторождений железных руд в осадочных бассейнах требуется комплекс природных процессов: не только взаимодействие гиалокластита с неограниченным количеством морской воды, но и диффузное просачивание  $\text{CO}_2$  или  $\text{CH}_4$  в зону реакции. При углекислотном гальмиролизе при высоких соотношениях раствор/твердая фаза происходит практически полное разложение вулканического стекла.

3. Вынос Si усиливается в восстановительной щелочной обстановке. В системе с добавлением 0.1 моль  $\text{CH}_4$  фиксируются магнетит, сапонит и нонтронит при отсутствии гематита и гетита в полученном решении. Установлено, что максимальные количества Si в растворе (см. рис. 2а) приурочены к восстановительным щелочным условиям ( $\text{pH} = 10.5\text{--}11$ ), которые обеспечиваются высоким содержанием метана. Вероятно, в природных условиях формирование магнетита, гематита или гетита, иногда в ассоциации с пиритом, связано с вариациями соотношений  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ .

4. У представленного подхода имеются перспективы создания разнообразных моделей в зависимости от обстановок осадконакопления. В частности, все еще остаются непознанными процессы гальмиролиза и железнакопления в хлоридных рассолах красноморского типа и содовых озер, хотя часть железорудных месторождений ассоциирует с эвапоритами (Atapour, Aftabi, 2017; Guo et al., 2022). Особые перспективы имеют модели взаимодействия вулканических стекол в условиях обмена веществом с окружающей средой при поступлении свежих порций кислородсодержащей морской воды, метана или углекислого газа в сопутствующих сипах.

## Благодарности

Авторы благодарны Н.Р. Аюповой и И.Ю. Мелекесцевой за участие в подготовке рукописи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Авдонин В.В., Жегалло Е.А., Сергеева Н.Е. (2019) Бактериальная природа оксидных железомарганцевых руд Мирового океана. М.: ГЕОС, 284 с.
- Авдонин В.В., Сергеева Н.Е. (2006) Особенности формирования и закономерности размещения оксидных руд мирового океана. *Руды и металлы*, 56-62.
- Авдонин В.В., Сергеева Н.Е., Ван К.В. (2007) Генетические особенности состава и строения железомарганцевых конкреций. *Изв. вузов. Геология и разведка*, (6), 49-55.
- Брусицын А.И., Жуков И.Г. (2010) Марганценозные отложения магнитогорского палеовулканического пояса (Южный Урал): строение залежей, состав, генезис. *Литосфера*, 2, 77-99.
- Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (*трансокеанский профиль*). (1980) (Ред. Э.А. Остроумов). М.: Наука, 288 с.
- Гричук Д.В. (2000) Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Науч. мир, 303 с.
- Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Борисов М.В. и др. (2000) Образование водорода и метана при серпентинизации мантийных гипербазитов океана и происхождение нефти. *Росс. журн. наук о Земле*, 1(1), 1-13.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. (1989) Сметтиты как индикаторы геологических обстановок на континентах и океанах. *Генезис осадков и фундаментальные проблемы литологии*. М.: Наука, 7-37.
- Дубинин А.В. (2006) Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 360 с.
- Злотник-Хоткевич А.Г. (1989) Железистые и кремнисто-железистые осадки колчеданных месторождений. *Кремнисто-железистые отложения колчеданоносных районов*. Свердловск: УрО АН СССР, 45-52.
- Злотник-Хоткевич А.Г., Петрова М.А. (1979) Процессы синвулканического преобразования базальтов в Северных Мугоджарах и связь с ними колчеданного оруденения. *Геол. руд. месторождений*, 1, 72-86.
- Калугин А.С. (1970) Атлас текстур и структур вулканогенно-осадочных железных руд Алтая (источники вещества, условия и механизмы отложения, явления диагенеза, эпигенеза и метаморфизма руд). Л.: Недра, 176 с.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кулик Д.А., Павлов А.Л., Третьяков Г.А., Кашик С.А. (1995) Минимизация свободной энергии при расчете гетерогенных равновесий. *Геология и геофизика*, 36(4), 3-21.
- Кассандров Э.Г. (2010) Краснополосчатые джеспилиты Алтая и их значение для расшифровки генезиса докембрийских железистых карцитов и скарново-магнетитовых месторождений. Новосибирск: СНИИГиМС, 165 с.
- Клёнова М.В. (1948) Геология моря. М.: Учпедгиз, 495 с.
- Коссовская А.Г., Петрова В.В., Шутов В.Д. (1982) Минеральные ассоциации палагонитизации океанических базальтов и проблемы экстракции рудных компонентов. *Литол. и полезн. ископаемые*, 4, 10-31.

- Курнос В.Б. (1986) Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения (по материалам глубоководного бурения). М.: Наука, 250 с.
- Леин А.Ю., Иванов М.В. (2009) Биогеохимический цикл метана в океане. М.: Наука, 576 с.
- Либрович Л.С. (1936) Геологическое строение Кизило-Уртазымского района на Южном Урале. *Тр. ЦНИГРИ, вып. 81*. М.: ОНТИ НКТП СССР, 208 с.
- Масленников В.В. (1991) Литологический контроль медноколчеданных руд (на примере Сибайского и Октябрьского месторождений Урала). Свердловск: УрО РАН СССР, 139 с.
- Масленников В.В. (2021) О возможной роли сипового биогальмиролиза в формировании субмаринных месторождений. *Металлогения древних и современных океанов – 2021. Сингенез, эпигенез, гипергенез*. Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 5-9.
- Масленников В.В., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю. (2009) Физико-химическое моделирование минералообразования при субмаринном гипергенезе сульфидно-серпентинитовых обломочных отложений. *Металлогения древних и современных океанов – 2009*. Миасс: ИМин УрО РАН, 50-54.
- Огородников О.Н., Гладковский А.К. (1975) Геосинклинальные месторождения бокситов на Урале и их связь с вулканизмом. М.: Наука, 96 с.
- Пуркин А.В., Денисова Т.А. (1987) Геологические критерии прогнозирования и поисков на Урале скрытых стратиформных медноколчеданных месторождений, сформированных по продуктам субмаринного выветривания базальтов. Свердловск: Уралгеология, 190 с.
- Рудницкий В.Ф., Алешин К.Б., Кузнецов А.Ж., Иванченко В.С. (2013) Строение магнетитовых залежей Естюнинского железорудного месторождения на Среднем Урале. *Геол. руд. месторождений*, **55**(6), 546-562.
- Старикова Е.В. (2010) Термодинамическая модель гидротермально-осадочного марганцевого рудообразования. *Литосфера*, (3), 163-170.
- Страхов Н.М. (1960) Основы теории литогенеза. Т. 1. М.: АН СССР, 212 с.
- Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. (2014) (В.В. Масленников, Н.Р. Аюпова, С.П. Масленникова, Г.А. Третьяков, И.Ю. Мелекесцева, Н.П. Сафина, Е.В. Белолюб, Р.Р. Ларж, Л.В. Данышевский, А.С. Целуйко, А.Г. Гладков, Ю.Д. Крайнев). Екатеринбург: РИО УрО РАН, 340 с.
- Третьяков Г.А. (2015) Минеральные ассоциации и поведение рудообразующих элементов при взаимодействии пород с морской водой в гидротермальных условиях. *Литосфера*, (6), 142-147.
- Фролов В.Т. (1992) Литология. Кн. 1: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 336 с.
- Харин Г.С. (1981) Вторичные минералы в подводных базальтах Северной Атлантики. *Минеральные преобразования пород океанического субстрата*. М.: Наука, 22-29.
- Хворова И.В., Вишневская В.С. (1987) Кремнистые породы складчатых поясов фанерозоя. *Происхождение и практическое использование кремнистых пород*. М.: Наука, 59-78.
- Чудненко К.В. (2010) Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 287 с.
- Япаскерт О.В. (2008) Генетическая минералогия и стадийный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования. Учеб. пособие. М.: ЭСЛАН, 356 с.
- Ятимов У.А., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А. (2022) Элементы-примеси в магнетите как индикаторы условий образования железных руд месторождения Акташ, Западный Карамазар, Таджикистан. *Изв. Томск. политехн. ун-та. Геоинжиниринг*, **12**, 151-167.
- Aiuppa A., Hall-Spencer J.M., Milazzo M., Turco G., Caliro S., Di Napoli R. (2021) Volcanic CO<sub>2</sub> seep geochemistry and use in understanding ocean acidification. *Biogeochemistry*, **152**, 93-115. [https://doi.org/10.1007/s10533-020-00737-9\(0123456789](https://doi.org/10.1007/s10533-020-00737-9(0123456789)
- Atapour H., Aftabi A. (2017) The possible synglaciogenic Ediacaran hematitic banded iron salt formation (BISF) at Hormuz Island, southern Iran: Implications for a new style of exhalative hydrothermal iron-salt system. *Ore Geol. Rev.*, **89**, 70-95.
- Ayupova N.R., Novoselov K.A., Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Hollis S.P., Artemyev D.A., Tessalina S.G. (2020) The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints. *Mineral. Depos.*, **56**, 103-123. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00994-6>
- Bach W., Klein F. (2009) The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling. *Lithos*, **112**, 103-117.
- Benzerara K., Menguy N., Banerjee N.R., Tyliszczak T., Brown Jr. G.E., Guyot F. (2007) Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **260**, 187-200.
- Bethke C.M. (2008) Geochemical and Biogeochemical reaction modeling. Cambridge University Press, N. Y. 2nd ed. 543 p.
- Bonatti E. (1967) Mechanisms of deep-sea volcanism in the South Pacific. *Res. Geochem.*, **2**, 453-491.
- Bonatti E. (1965) Palagonite, Hyaloclastites and Alteration of Volcanic Glass in the Ocean. *Bull. Volcanol.*, **28**, 257-269.
- Di Bella M., Pirajno F., Sabatino G., Quartieri S., Barbieri R., Cavalazzi B., Ferretti A., Danovaro R., Romeo T., Andaloro F. et al. (2021) Rolling Ironstones from Earth and Mars: Terrestrial Hydrothermal Ooids as a Potential Analogue of Martian Spherules. *Minerals*, **11**, 460. <https://doi.org/10.3390/min11050460>
- Di Bella M., Sabatino G., Quartieri S., Ferretti A., Cavalazzi B., Barbieri R., Foucher F., Messori F., Italiano F. (2019) Modern iron ooids of hydrothermal origin as a proxy for ancient deposits. *Sci. Rep.*, **9**, 7107. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43181-y>
- Fairbridge R.W. (1983) Syndiagenesis–anadiagenesis–epidiagenesis: phases of lithogenesis. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier Amsterdam, Netherlands, V. 2, 17-113. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71044-6
- Flick H., Nesbor H.D. (1990) Iron ore of the Lahn-Dill type formed by diagenetic seeping of pyroclastic sequences – a case study on the Schalstein section at Gänseberg (Weilburg). *Geologische Rundschau*, 401-415.
- Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of oreforming

- processes in a submarine Island-arc hydrothermal system. *Geochem. Int.*, **50**(13), 1069-1100.
- Guo D., Li Y., Duan C., Fan C. (2022) Involvement of evaporite layers in the formation of iron oxide-apatite ore deposits: Examples from the Luohe deposit in China and the El Laco deposit in Chile. *Minerals*, **12**, 1043.
- Helgeson H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 853-877.
- Hümmel K. (1922) Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (=submarine Gesteinszersetzung). *Geologische Rundschau*, **13**(2), 97-136.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R., Schmitt R.A. (1990) Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2679-2696.
- Judd A.M. (2009) Seabed fluid flow: the impact on geology, biology and the marine environment. Cambridge University Press, 475 p.
- Kalugin A.S. (1973) Geology and genesis of the Devonian banded iron-formation in Altai, western Siberia and eastern Kazakhstan. *Genesis of Precambrian iron and manganese deposits*. Proceedings of the Kiev Symposium, 20-25 August 1970, France: Unesco, 158-165.
- Kampman N., Bickle M., Wigley M., Dubacq B. (2014) Fluid flow and CO<sub>2</sub>-fluid-mineral interactions during CO<sub>2</sub>-storage in sedimentary basins. *Chem. Geol.*, **369**, 22-50. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.11.012
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms. *Amer. J. Sci.*, **297**, 767-806.
- Larsen G., Chilingarian G.V. (1979) Introduction – Diagenesis of sediments and rocks *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier: Amsterdam–Oxford–N. Y., 1-29. https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)71070-7
- Marine Chemistry and Geochemistry: A Derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences. (2010) (Eds J.H. Steele, S.A. Thorpe, K.K. Turekian). 2nd ed. L., Elsevier, 631 p.
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, **47**, 5-41. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova, S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**, 150. doi:10.3390/min9030150
- McCullom T.M., Shock E.L. (1998) Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res.*, **103**(B1), 547-575.
- Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L., Large R., Yuminov A.M., Sadykov S.A. (2017) Gold-and Silver-Rich Massive Sulfides from the Semenov-2 Hydrothermal Field, 13° 31.13'N, Mid-Atlantic Ridge: a Case of Magmatic Contribution? *Econ. Geol.*, **112**, 741-773.
- Melekestseva I.Yu., Tret'yakov G.A., Nimis P., Yuminov A.M., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Kotlyarov V.A., Beltenev V.E., Danyushevsky L.V., Large R. (2014) Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input. *Marine Geology*, **349**, 37-54.
- Miao X., Xiuli Feng X., Liu X., Li J., Wei J. (2021) Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine Petrol. Geol.*, **133**, 105231. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105231
- Novoselov K., Belogub E., Shilovkich V., Artemyev D., Blinov I., Filippova K. (2023) Origin of ironstones of the Udokan Cu deposits (Siberia, Russia): A key study using SEM and LA-ICP-MS. *J. Geochem. Explor.*, **249**, 107221. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107221
- Palandri J.L., Reed M.H. (2004) Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(5), 1115-1133.
- Pierre S., Gysi A.P., Monecke T. (2018) Fluid chemistry of mid-ocean ridge hydrothermal vents: A comparison between numerical modeling and vent geochemical data. *Geofluids*, 1389379.
- Silantyev S.A., Novoselov A.A., Mironenko M.V. (2011) Hydrothermal systems in peridotites at slow-spreading ridges. Modeling phase transformations and material balance: role of gabbroids. *Petrology*, **19**(3), 217-236.
- Singer A., Müller G. (1983) Diagenesis in Argillaceous Sediments. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, V. 2, 115-211. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71045-8
- Stranghoener M., Dultz S., Behrens H., Schippers A. (2020) Far from equilibrium basaltic glass alteration: The influence of Fe redox state and thermal history on element mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **273**, 85-98.
- Tivey M.K. (1995) Modeling chimney growth and associated fluid flow at seafloor hydrothermal vent sites. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. Geophys. Monogr.*, **91**, 158-177.
- Tivey M.K., McDuff R.E. (1990) Mineral precipitation in the walls of black smoker chimneys: A quantitative model of transport and chemical reaction. *J. Geophys. Res.*, **95**(B8), 12617-12637.
- Toffolo L., Nimis P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Y., Beltenev V.E. (2020) Seafloor massive sulfides from mid-ocean ridges: Exploring the causes of their geochemical variability with multivariate analysis. *Earth-Sci. Rev.*, **201**(B1), 102958, DOI: 10.1016/j.earscirev.2019.102958

## REFERENCES

- Aiuppa A., Hall-Spencer J.M., Milazzo M., Turco G., Caliro S., Di Napoli R. (2021) Volcanic CO<sub>2</sub> seep geochemistry and use in understanding ocean acidification. *Biogeochemistry*, **152**, 93-115. https://doi.org/10.1007/s10533-020-00737-9(0123456789)
- Atapour H., Aftabi A. (2017) The possible synglaciogenic Ediacaran hematitic banded iron salt formation (BISF) at Hormuz Island, southern Iran: Implications for a new style of exhalative hydrothermal iron-salt system. *Ore Geol. Rev.*, **89**, 70-95.
- Avdonin V.V., Sergeeva N.E. (2006) Features of forma-

- tion and distribution patterns of oxide ores of the world ocean. *Rudy i Metally*, 56–62. (In Russ.)
- Avdonin V.V., Sergeeva N.E., Van K.V. (2007) Genetic features of the composition and structure of ferromanganese concretions. *Izv. Vuzov. Geologiya i Razvedka*, **6**, 49–55. (In Russ.)
- Avdonin V.V., Zhegallo E.A., Sergeeva N.E. (2019) Bacterial nature of oxide iron-manganese ores of the World Ocean. Moscow, GEOS Publ., 284 p. (In Russ.)
- Ayupova N.R., Novoselov K.A., Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Hollis S.P., Artemyev D.A., Tessalina S.G. (2020) The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints. *Mineral. Depos.*, **56**, 103–123. <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00994-6>
- Bach W., Klein F. (2009) The petrology of seafloor rodingites: Insights from geochemical reaction path modeling. *Lithos*, **112**, 103–117.
- Benzerara K., Menguy N., Banerjee N.R., Tyliszczak T., Brown Jr. G.E., Guyot F. (2007) Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: A STXM and TEM study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **260**, 187–200.
- Bethke C.M. (2008) Geochemical and Biogeochemical reaction modeling. Cambridge University Press, N. Y. 2nd ed. 543 p.
- Bonatti E. (1967) Mechanisms of deep-sea volcanism in the South Pacific. *Res. Geochem.*, **2**, 453–491.
- Bonatti E. (1965) Palagonite, Hyaloclastites and Alteration of Volcanic Glass in the Ocean. *Bull. Volcanol.*, **28**, 257–269.
- Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G. (2010) Manganiferous deposits of the Magnitogorsk paleovolcanic belt (Southern Urals): structure of deposits, composition, genesis. *Lithosphere*, (2), 77–99. (In Russ.)
- Di Bella M., Pirajno F., Sabatino G., Quartieri S., Barbieri R., Cavalazzi B., Ferretti A., Danovaro R., Romeo T., Andaloro F. et al. (2021) Rolling Ironstones from Earth and Mars: Terrestrial Hydrothermal Ooids as a Potential Analogue of Martian Spherules. *Minerals*, **11**, 460. <https://doi.org/10.3390/min11050460>
- Di Bella M., Sabatino G., Quartieri S., Ferretti A., Cavalazzi B., Barbieri R., Foucher F., Messori F., Italiano F. (2019) Modern iron ooids of hydrothermal origin as a proxy for ancient deposits. *Sci. Rep.*, **9**, 7107. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43181-y>
- Dmitriev L.V., Bazylev B.A., Borisov M.V. et al. (2000) Formation of Hydrogen and Methane during Serpentinization of Mantle Oceanic Ultrabasites and the Origin of Oil. *Russ. Zhurn. Nauk o Zemle*, **1**(1), 1–13. (In Russ.)
- Drits V.A., Kossovskaya A.G. (1989) Smectites as Indicators of Geological Settings on Continents and Oceans. *Genesis of Sediments and Fundamental Problems of Lithology*. Moscow, Nauka Publ., 7–37. (In Russ.)
- Dubin A.V. (2006) Geochemistry of rare earth elements in the ocean. Moscow, Nauka Publ., 360 p. (In Russ.)
- Fairbridge R.W. (1983) Syndiagenesis–anadiagenesis–epidiagenesis: phases of lithogenesis. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilinger). Elsevier Amsterdam, Netherlands, V. 2, 17–113. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71044-6
- Flick H., Nesbor H.D. (1990) Iron ore of the Lahn-Dill type formed by diagenetic seeping of pyroclastic sequences – a case study on the Schalstein section at Gänsberg (Weilburg). *Geologische Rundschau*, 401–415.
- Frolov V.T. (1992) Lithology. B. 1: Tutorial. Moscow, MGU Publ., 336 p. (In Russ.)
- Geochemistry of Diagenesis of Pacific Ocean Sediments (Transoceanic Profile). (1980) (Ed. E.A. Ostroumov). Moscow, Nauka Publ., 288 p. (In Russ.)
- Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of oreforming processes in a submarine Island-arc hydrothermal system. *Geochem. Int.*, **50**(13), 1069–1100.
- Grichuk D.V. (2000) Thermodynamic Models of Submarine Hydrothermal Systems. Moscow, Nauchnyi Mir Publ., 303 p. (In Russ.)
- Guo D., Li Y., Duan C., Fan C. (2022) Involvement of evaporite layers in the formation of iron oxide-apatite ore deposits: Examples from the Luohe deposit in China and the El Laco deposit in Chile. *Minerals*, **12**, 1043.
- Helgeson H.C. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions—I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 853–877.
- Hümmel K. (1922) Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyrolyse (=submarine Gesteinszersetzung). *Geologische Rundschau*, **13**(2), 97–136.
- Jercinovic M.J., Keil K., Smith M.R., Schmitt R.A. (1990) Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2679–2696.
- Judd A.M. (2009) Seabed fluid flow: the impact on geology, biology and the marine environment. Cambridge University Press, 475 p.
- Kalugin A.S. (1970) Atlas of textures and structures of volcanogenic-sedimentary iron ores of Altai (sources of matter, conditions and mechanisms of deposition, phenomena of diagenesis, epigenesis and metamorphism of ores). Leningrad, Nedra Publ., 176 p. (In Russ.)
- Kalugin A.S. (1973) Geology and genesis of the Devonian banded iron-formation in Altai, western Siberia and eastern Kazakhstan. *Genesis of Precambrian iron and manganese deposits*. Proceedings of the Kiev Symposium, 20–25 August 1970, France: Unesco, 158–165.
- Kampman N., Bickle M., Wigley M., Dubacq B. (2014) Fluid flow and CO<sub>2</sub>-fluid-mineral interactions during CO<sub>2</sub>-storage in sedimentary basins. *Chem. Geol.*, **369**, 22–50. doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.11.012
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Bychinskii V.A., Kulik D.A., Pavlov A.L., Tret'akov G.A., Kashik S.A. (1995) Minimization of free energy in the calculation of heterogeneous equilibria. *Geol. Geofiz.*, **36**(4), 3–21. (In Russ.)
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A. (1997) Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibrium, and numerical algorithms. *Amer. J. Sci.*, **297**, 767–806.
- Kassandrov E.G. (2010) Red-banded jaspilites of Altai and their significance for deciphering the genesis of Precambrian ferruginous carcites and skarn-magnetite deposits. Novosibirsk, SNIIGGiMS Publ., 165 p. (In Russ.)
- Kharin G.S. (1981) Secondary minerals in submarine basaltic of the North Atlantic. *Mineral transformations of oceanic substrate rocks*. Moscow, Nauka Publ., 22–29. (In Russ.)
- Khvorova I.V., Vishnevskaya V.S. (1987) Siliceous rocks of the Phanerozoic folded belts. *Origin and practical use of siliceous rocks*. Moscow, Nauka Publ., 59–78. (In Russ.)
- Klenova M.V. (1948) Geology of the sea. Moscow, Uchpedgiz Publ., 495 p. (In Russ.)

- Kossovskaya A.G., Petrova V.V., Shutov V.D. (1982) Mineral associations of palagonitization of oceanic basalts and problems of extraction of ore components. *Litologiya i Poleznye Iskopaemye*, **4**, 10-31. (In Russ.)
- Kurnosov V.B. (1986) Hydrothermal alterations of basalts in the Pacific Ocean and metalliferous deposits (based on deep-sea drilling data). Moscow, Nauka Publ., 250 p. (In Russ.)
- Larsen G., Chilingarian G.V. (1979) Introduction – Diagenesis of sediments and rocks *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier: Amsterdam–Oxford–N. Y., 1-29. [https://doi.org/10.1016/S0070-4571\(08\)71070-7](https://doi.org/10.1016/S0070-4571(08)71070-7)
- Lein A.Yu., Ivanov M.V. (2009) Biogeochemical cycle of methane in the ocean. Moscow, Nauka Publ., 576 p. (In Russ.)
- Librovich L.S. (1936) Geological structure of the Kizilo-Urtazym region in the Southern Urals. *Tr. TsNIGRI*, Iss. 81. Moscow, ONTI NKTP SSSR Publ., 208 p. (In Russ.)
- Marine Chemistry and Geochemistry: A Derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences. (2010) (Eds J.H. Steele, S.A. Thorpe, K.K. Turekian). 2nd ed. L., Elsevier, 631 p.
- Maslennikov V.V. (1991) Lithological control of copper pyrite ores (on the example of the Sibay and Oktyabrskoye deposits of the Urals). Sverdlovsk, UrO RAN SSSR Publ., 139 p. (In Russ.)
- Maslennikov V.V. (2021) On the possible role of seep biohalmyrolysis in the formation of submarine deposits. *Metallogeny of ancient and modern oceans – 2021. Syngenes, epigenesis, hypergenesis*. Miass, YuU FNTs MiG UrO RAN, 5-9. (In Russ.)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevskiy L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geol. Rev.*, **47**, 5-41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova, S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, **9**, 150. doi:10.3390/min9030150
- Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Yu. (2009) Physicochemical modeling of mineral formation during submarine hypergenesis of sulfide-serpentinite clastic deposits. *Metallogeny of ancient and modern oceans – 2009*. Miass, IMin UrO RAN, 50-54. (In Russ.)
- McCullom T.M., Shock E.L. (1998) Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res.*, **103**(B1), 547-575.
- Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tret'yakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L., Large R., Yuminov A.M., Sadykov S.A. (2017) Gold-and Silver-Rich Massive Sulfides from the Semenov-2 Hydrothermal Field, 13° 31.13'N, Mid-Atlantic Ridge: a Case of Magmatic Contribution? *Econ. Geol.*, **112**, 741-773.
- Melekestseva I.Yu., Tret'yakov G.A., Nimis P., Yuminov A.M., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Kotlyarov V.A., Beltenev V.E., Danyushevsky L.V., Large R. (2014) Barite-rich massive sulfides from the Semenov-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 13°30.87' N): Evidence for phase separation and magmatic input. *Marine Geol.*, **349**, 37-54.
- Miao X., Xiuli Feng X., Liu X., Li J., Wei J. (2021) Effects of methane seepage activity on the morphology and geochemistry of authigenic pyrite. *Marine Petrol. Geol.*, **133**, 105231. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2021.105231>
- Novoselov K., Belogub E., Shilovskikh V., Artemyev D., Blinov I., Filippova K. (2023) Origin of ironstones of the Udokan Cu deposits (Siberia, Russia): A key study using SEM and LA-ICP-MS. *J. Geochem. Explor.*, **249**, 107221. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107221>
- Ogorodnikov O.N., Gladkovskii A.K. (1975) Geosynclinal bauxite deposits in the Urals and their relationship with volcanism. Moscow, Nauka Publ., 96 p. (In Russ.)
- Palandri J.L., Reed M.H. (2004) Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(5), 1115-1133.
- Pierre S., Gysi A.P., Monecke T. (2018) Fluid chemistry of mid-ocean ridge hydrothermal vents: A comparison between numerical modeling and vent geochemical data. *Geofluids*, 1389379.
- Purkin A.V., Denisova T.A. (1987) Geological criteria for forecasting and prospecting in the Urals for hidden stratiform copper-pyrite deposits formed by the products of submarine weathering of basalts. Sverdlovsk, Uralgeologiya Publ., 190 p. (In Russ.)
- Rudnitskii V.F., Aleshin K.B., Kuznetsov A.Zh., Ivanchenko V.S. (2013) Structure of magnetite deposits of the Yestyuninsky iron ore deposit in the Middle Urals. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, **55**(6), 546-562. (In Russ.)
- Silantyev S.A., Novoselov A.A., Mironenko M.V. (2011) Hydrothermal systems in peridotites at slow-spreading ridges. Modeling phase transformations and material balance: role of gabbroids. *Petrology*, **19**(3), 217-236.
- Singer A., Müller G. (1983) Diagenesis in Argillaceous Sediments. *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks*. (Eds G. Larsen, G.V. Chilingar). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, V. 2, 115-211. DOI: 10.1016/S0070-4571(08)71045-8
- Starikova E.V. (2010) Thermodynamic model of hydrothermal-sedimentary manganese ore formation. *Lithosphere*, (3), 163-170. (In Russ.)
- Strakhov N.M. (1960) Fundamentals of the Theory of Lithogenesis. V. 1. Moscow, AN SSSR Publ., 212 p. (In Russ.)
- Stranghoener M., Dultz S., Behrens H., Schippers A. (2020) Far from equilibrium basaltic glass alteration: The influence of Fe redox state and thermal history on element mobilization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **273**, 85-98.
- Tivey M.K. (1995) Modeling chimney growth and associated fluid flow at seafloor hydrothermal vent sites. *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. Geophys. Monogr.*, **91**, 158-177.
- Tivey M.K., McDuff R.E. (1990) Mineral precipitation in the walls of black smoker chimneys: A quantitative model of transport and chemical reaction. *J. Geophys. Res.*, **95**(B8), 12617-12637.
- Toffolo L., Nimis P., Tret'yakov G.A., Melekestseva I.Y., Beltenev V.E. (2020) Seafloor massive sulfides from mid-ocean ridges: Exploring the causes of their geochemical variability with multivariate analysis. *Earth-Sci. Rev.*, **201**(B1), 102958, DOI: 10.1016/j.earscirev.2019.102958
- Toxic Elements in Pyrite-Forming Systems. (2014)

- (V.V. Maslennikov, N.R. Ayupova, S.P. Maslennikova, G.A. Tretyakov, I.Yu. Melekestseva, N.P. Safina, E.V. Belogub, R.R. Larzh, Danyushevsky L.V., Tseluiko A.S. Gladkov A.G., Kraynev Yu.D. Ekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 340 p. (In Russ.)
- Tret'akov G.A. (2015) Mineral Associations and Behavior of Ore-Forming Elements during Rock Interaction with Seawater under Hydrothermal Conditions. *Lithosphere*, (6), 142-147. (In Russ.)
- Zlotnik-Khotkevich A.G. (1989) Ferruginous and siliceous-ferruginous sediments of pyrite deposits. *Siliceous-ferruginous deposits of pyrite-bearing regions*. Sverdlovsk, UrO AN SSSR, 45-52. (In Russ.)
- Zlotnik-Khotkevich A.G., Petrova M.A. (1979) Processes of synvolcanic transformation of basalts in Northern Mudzhary and their relationship with pyrite mineralization. *Geologiya Rudnykh Mestorozhdenii*, **1**, 72-86. (In Russ.)

УДК 550.4+553.2

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-5-1120-1141

## Геохимия вторичных кварцитов и проблема литиевого обогащения ассоциируемых с ними пород о-ва Б. Тютерс (Финский залив, Россия)

Е. Н. Терехов<sup>1,2</sup>, А. Б. Макеев<sup>3</sup>, О. И. Окина<sup>1</sup>, М. А. Матвеев<sup>2</sup>, А. С. Новикова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Геологический институт РАН, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 7, e-mail: terekhoff.zhenya@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, 123242, г. Москва, ул. Б. Грузинская, 10

<sup>3</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35

Поступила в редакцию 09.12.2024 г., принята к печати 21.01.2025 г.

**Объект исследования.** Изучены особенности распределения малых, в том числе и редкоземельных, элементов во вторичных кварцитах и ассоциирующих с ними породах о-ва Б. Тютерс. Рассмотрены собственно вторичные кварциты, кварцевые жилы в них и разнообразные железоглиноземистые метасоматиты – потенциальные источники полезных ископаемых. **Материалы и методы.** Изучение состава минералов и структуры вторичных кварцитов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV в ИГЕМ РАН. Исследование U-Pb изотопной системы зерен циркона из двух проб вторичных кварцитов выполнены в ЦКП ЛХАИ ГИН РАН с помощью масс-спектрометра “Элемент-2”. Редкие элементы определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). **Результаты.** Показано, что при формировании вторичных кварцитов происходит вынос не только макрокомпонентов, но и избирательный вынос большинства микроэлементов, часть из которых могла концентрироваться в железоглиноземистых метасоматитах. Распределение редкоземельных элементов в этих породах относительно единообразно:  $(La/Yb)_n = 5–14$ ,  $Eu/Eu^* = 0.3–0.6$ , а сумма REE в железоглиноземистых метасоматитах на порядок больше, чем в кварцитах. Особенно интересно поведение лития, концентрации которого достигают 420 г/т в железоглиноземистых метасоматитах. **Выводы.** Полученные результаты позволяют говорить о принципиально новом типе литиевого обогащения, связанного с геохимически малоизученной формацией вторичных кварцитов. Только хром и особенно молибден и медь имеют повышенные концентрации в изученных кварцитах, что может косвенно свидетельствовать о геодинамической обстановке формирования комплекса пород на о-ве Б. Тютерс, напоминающей современную островодужную ситуацию или постскладчатый орогенез, в которых сконцентрированы основные запасы лития солары (соленые озера) или редкометалльные пегматиты и медно-молибденовые месторождения.

**Ключевые слова:** вторичные кварциты, железоглиноземистые метасоматиты, редкоземельные элементы, литий, молибден, медь, островная дуга

**Источник финансирования**

Исследования выполнены в рамках тем НИР госзадания ГИН РАН, ИФЗ РАН и ИГЕМ РАН

## Geochemistry of secondary quartzites and the problem of lithium enrichment of associated rocks in the Bolshoy Tyuters island (Gulf of Finland, Russia)

Evgenii N. Terekhov<sup>1,2</sup>, Aleksandr B. Makeyev<sup>3</sup>, Olga I. Okina<sup>1</sup>, Maksim A. Matveev<sup>2</sup>, Anastasiya S. Novikova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Geological Institute, RAS, 7/1 Pyzhevsky lane, Moscow 119017, Russia, e-mail:terekhoff.zhenya@yandex.ru

<sup>2</sup>O.Yu. Schmidt Institute of Physics, RAS, 10 B. Gruzinskaya st., Moscow 123242, Russia

<sup>3</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, 35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia

Received 09.12.2024, accepted 21.01.2025

**Research subject.** We study the specific features of distribution of minor and rare-earth elements in secondary quartzites and associated rocks of the Bolshoy Tyuters island. Secondary quartzites, quartz veins therein, and various iron-alumina

**Для цитирования:** Терехов Е.Н., Макеев А.Б., Окина О.И., Матвеев М.А., Новикова А.С. (2025) Геохимия вторичных кварцитов и проблема литиевого обогащения ассоциируемых с ними пород о-ва Б. Тютерс (Финский залив, Россия). *Литосфера*, 25(5), 1120–1141. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1120-1141>. EDN: HNXQPW

**For citation:** Terekhov E.N., Makeyev A.B., Okina O.I., Matveev M.A., Novikova A.S. (2025) Geochemistry of secondary quartzites and the problem of lithium enrichment of associated rocks in the Bolshoy Tyuters island (Gulf of Finland, Russia). *Lithosphere (Russia)*, 25(5), 1120–1141. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1120-1141>. EDN: HNXQPW

© Е.Н. Терехов, А.Б. Макеев, О.И. Окина, М.А. Матвеев, А.С. Новикова, 2025



metasomatites – potential sources of minerals – are considered. *Materials and methods.* The mineral composition and structure of secondary quartzites were examined using a JSM-5610LV scanning electron microscope. The U-Pb isotope system of zircon grains from two samples of secondary quartzites was studied in the Center of Collective Use, Laboratory of Chemical and Analytical Studies, Geological Institute of RAS, using an Element-2 mass spectrometer. Rare elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Results.* The formation of secondary quartzites was shown to be accompanied by removal of not only macrocomponents but also selective removal of most trace elements, some of which could be concentrated in iron-alumina metasomatites. The distribution of rare earth elements in these rocks shows a relatively uniform pattern:  $(La/Yb)_n = 5-14$ ,  $Eu/Eu^* = 0.3-0.6$ , with the sum of REE in iron-alumina metasomatites being an order of magnitude greater than in quartzites. The behavior of lithium is of particular interest, the concentrations of which reach 420 ppm in iron-magnesian metasomatites. *Conclusions.* The results obtained indicate a fundamentally new type of lithium enrichment associated with the geochemically poorly studied secondary quartzite formation. Only chromium and, in particular, molybdenum and copper exhibit elevated concentrations in the studied quartzites, which may indirectly testify to the geodynamic setting of rock complex formation on the Bolshoy Tyuters island. This resembles the modern island-arc situation or post-folding orogeny, in which the main lithium reserves are concentrated in solars (salt lakes) or rare-metal pegmatites and copper-molybdenum deposits.

**Keywords:** secondary quartzites, iron-alumina metasomatites, rare-earth elements, lithium, molybdenum, copper, island arc

#### Funding information

The research was carried out within the framework of the research topics of the state order of GIN RAS, IFZ RAS, and IGEM RAS

## ВВЕДЕНИЕ

Понятие “вторичные кварциты” для обозначения высококремнистых и ассоциирующих с ними высокоглиноземистых метасоматитов, образованных при эксгальационной деятельности вулканов, извергающих кислые и средние по составу лавы, закрепилось в литературе под влиянием отечественных геологов, в основном благодаря работам Н.И. Наковник (1968) и в значительной мере на примере Центрального Казахстана. Считается, что вторичные кварциты встречаются в островных вулканических дугах и окраинно-континентальных вулканических поясах фанерозойского времени (Мишин, Бердников, 2010). Сходные по составу докембрийские образования, как правило, рассматриваются как кварцевые метасоматиты, без отделения их от кварцсодержащих пород гранулитовой и высокотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма. В наших работах, посвященных кварцитам о-ва Б. Тютерс (Лютюев и др., 2016а; Терехов и др., 2017), мы использовали этот термин и по отношению к докембрийским комплексам, а в настоящей работе мы обращаем внимание на геохимические особенности этих образований, ранее незаслуженно недостаточно охарактеризованные в работах, посвященных этим породам.

Как показывают современные исследования, типичные проявления вторичных кварцитов слабают близповерхностные пластовые, плащеобразные тела мощностью от первых до сотен метров. По определению Н.И. Наковник (1968), вторичные кварциты являются продуктом приповерхностной трансформации вулканогенных, терригенных и даже карбонатных пород (месторождение Юзик, Кузнецкий Алатау) газовыми и газовой-жидкими флюидами кислых субвулканических экстрезий и интрузий щелочного ряда. Это осветленные окварцованные или опализированные (в молодых системах) породы, состоящие из кварца, халцедона, опала с различными типами рудной минерализации, в том числе и золота (Черкасов, 2016).

В классических примерах вторичных кварцитов, в структуре их залежей выделяется пластовая часть, образование которой контролировалось зеркалом грунтовых вод. Кровля залежей имеет выдержанное пологое залегание, а подошва залежей менее выдержана и иногда испытывает погружения, образуя карманы и килевидные углубления, маркирующие местоположение эндогенной питающей системы. В пластовых частях залежей вторичных кварцитов выделяются их головная и хвостовая зоны. Корневые зоны трещинного типа располагаются гипсометрически ниже подошвы пласто-

вой части и занимают незначительный объем в общей структуре кварцитов, но они важны с практической точки зрения, так как к ним часто приурочена рудная минерализация. Собственно вторичные кварциты, за редким исключением, безрудные, хотя они весьма перспективны на высокочистое кварцевое сырье (Лютеев и др., 2016б) и служат индикаторами рудной минерализации на глубине, которая контролируется корневыми структурами трещинного типа (Мишин, Бердников, 2010). Вторичным кварцитам свойственны два комплекса индикаторных минералов: а) пороодообразующие и рудные – кварц, халцедон, опал, рутил, сульфиды или оксиды железа, алунит, ярозит, серицит, самородная сера; б) высокоглиноземистые минералы – диоксит, пиррофиллит, диаспор, андалузит, корунд (Рябова и др., 2012).

Температуры образования минеральных ассоциаций вторичных кварцитов, по данным гомогенизации флюидных включений из различных месторождений, находятся в пределах 100–450°C (Мишин, Бердников, 2010). Ранее для вторичных кварцитов о-ва Б. Тютерс получены значения температуры их формирования, равные 350–400°C (Терехов и др., 2017), т. е. они относятся к высокотемпературному типу. В высокотемпературных массивах вторичных кварцитов широко развиты диаспор, корунд и андалузит (Наковник, 1968). И только последний встречен на о-ве Б. Тютерс в пробе БТ12/3, зато широко развит силлиманит – также высокоглиноземистый минерал, но типичный для высокой фации метаморфизма.

Все типы вторичных кварцитов, независимо от их минералогического состава, судя по условиям залегания и термобарогеохимическим данным, образуются в близповерхностной обстановке при давлении около 100 бар (Мишин, Бердников, 2010), что находится в явном противоречии с наличием “высокобарических” минералов: корунда, диаспора, андалузита и силлиманита в нашем случае. Вертикальная зональность в пластовых залежах и горизонтальная в килевидных структурах однотипны и характеризуются сменой от центра к периферии монокварцевых пород высокоглиноземистыми метасоматитами (алунит, диаспор, андалузит, корунд). В нижних частях залежи вторичных кварцитов сильно пиритизированы. Вверх содержание пирита снижается до полного исчезновения, и на верхних уровнях залежей кварцитов он замещается гематитом. Как и в других местах, на о-ве Б. Тютерс отмечается наложение железоглиноземистых метасоматитов на вторичные кварциты, что может указывать на две волны метасоматических флюидов с разным окислительно-восстановительным потенциалом, которые и контролировали накопление тех или иных элементов. Железоглиноземистые метасоматиты, слагающие донные и килевые части залежей вторичных квар-

цитов, являются концентратами таких элементов, как медь, молибден, золото, которые в ряде случаев образуют промышленные запасы. В нашем случае в подобных метасоматитах отмечаются повышенные концентрации лития, и аналогов подобного явления мы не нашли в литературе.

Крупнейшие концентрации лития в земной коре приурочены к редкометалльным пегматитам и рапам соленых озер, которые имеют четкую геодинамическую привязку к орогенным и окраинно-континентальным поясам, и в обоих случаях именно флюиды контролировали транспортировку и накопление лития (Романюк, Ткачев 2010; Морозова, 2018).

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Петрогенные элементы определялись в ходе рентгенофлуоресцентного анализа в химико-аналитической лаборатории ГИН РАН с использованием спектрометра S4 PIONEER (Bruker, Германия). При этом определение двух- и трехвалентного железа осуществлялось дополнительным исследованием – титрометрическим бихроматным методом. Редкие элементы определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием масс-спектрометра “Элемент-2” (Thermo Fisher Scientific of GmbH, Германия). Для контроля правильности результатов проводился анализ стандартных образцов сланца SBC-1 (USGS, США) и гранат-биотитового плагиогнейса ГБПг-1 (Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск, Россия) и контрольного образца риолита ORPT-1 (IAG, Великобритания). Полученные концентрации отличались от аттестованных содержаний не более чем на 10–15 отн. %. Более подробно эта методика определения описана в работе (Okina et al., 2016). Образцы с аномально высокими концентрациями лития (выше 100 г/т) анализировались несколько раз из независимых навесок, в том числе путем перекрестного “слепого” шифрования. Расхождение результатов анализа, полученных для одной и той же пробы, составляют в основном 5–20 отн. % и не превышают допустимых нормативов в соответствии с ОСТ 41-08-212-04.

При построении графиков распределения REE использовано нормирование по хондриту (Nakamura, 1974), а европиевая аномалия рассчитана по формуле  $Eu/Eu^* = Eu_n : [(Sm_n \cdot Gd_n)]^{1/2}$  (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

Изучение U-Pb изотопной системы зерен циркона из двух проб (ГТ21/5 и ГТ22/2) вторичных кварцитов выполнено в ЦКП ЛХАИ ГИН РАН с помощью масс-спектрометра “Элемент2” (Thermo Fisher Scientific of GmbH, Германия) и блока лазерной абляции NWR-213 (ESA, США). Калибровка всех изотопных измерений проведена по внешнему цирконовому стандарту GJ-1 (Jackson et al., 2004; Elhlou et al., 2006). Качество всех выполнен-

ных анализов оценено путем последовательного измерения неизвестных образцов (зерен циркона) и контрольных стандартов циркона 91500 (Wienedbeck et al., 2004) и Plesovice (Sláma et al., 2008). Первичная обработка результатов U-Pb изотопных анализов произведена с помощью коммерческой программы “GLITTER” (Griffin et al., 2008), приобретенной ГИН РАН, а методика и рабочие параметры аппаратуры приведены в работе (Кузнецов и др., 2021). Детальное описание зерен циркона проб ГТ21/5 и ГТ22/2, их фотографии с точками анализа и таблицы измерений представлены в работе (Терехов и др., 2024). Изучены цирконы из двух проб кварцитов. Проведены U-Pb анализы для зерен циркона: в пр. ГТ21/5 изучено 27 зерен, выполнено 30 анализов, получена 41 датировка, в пр. ГТ22/2 – соответственно 85 зерен, 94 анализа, 73 датировки.

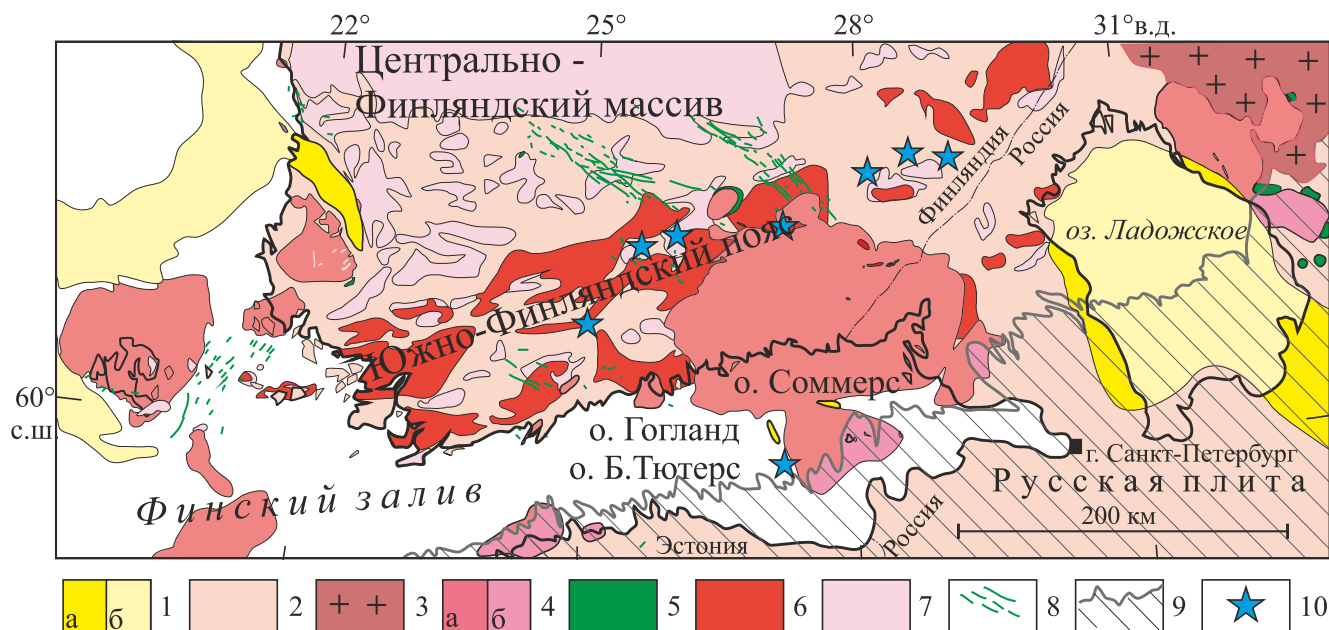
Минеральный состав метасоматитов о-ва Б. Тютерс установлен при изучении петрографических шлифов (оптический микроскоп Олимпус) и исследования четырех их полированных препаратов под электронным микроскопом (ЭМ) с энергодисперсионной приставкой (JSM-5610lv) в ИГЕМ РАН.

Определен их видовой состав, изучен химический состав породообразующих и акцессорных минералов (по более чем 100 точкам анализа). Взаимоотношение минералов установлено по представительным ЭМ-изображениям.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Впервые наличие кварцевых пород на о-ве Б. Тютерс установлено и доложено в отчете Российского географического общества (РГО) в 1869 г. гидрогеологом (широкого профиля) П.А. Кропоткиным, будущим лидером российских анархистов (архив РГО). В наше время один из авторов этой статьи, Е.Н. Терехов, уже в составе экспедиции РГО “Гогланд” побывал на этом острове и собрал обширную коллекцию кварцитов и ассоциируемых с ними железоглиноземистых метасоматитов и рвущих их гранитов. Лабораторные исследования кварцитов позволяют рассматривать эти образования как вторичные кварциты (Лютеев и др., 2016а; Терехов и др., 2017).

Остров Б. Тютерс пространственно приурочен к свекофеннской складчатой области Балтийского щита (рис. 1, 2), которая отличается от его вос-

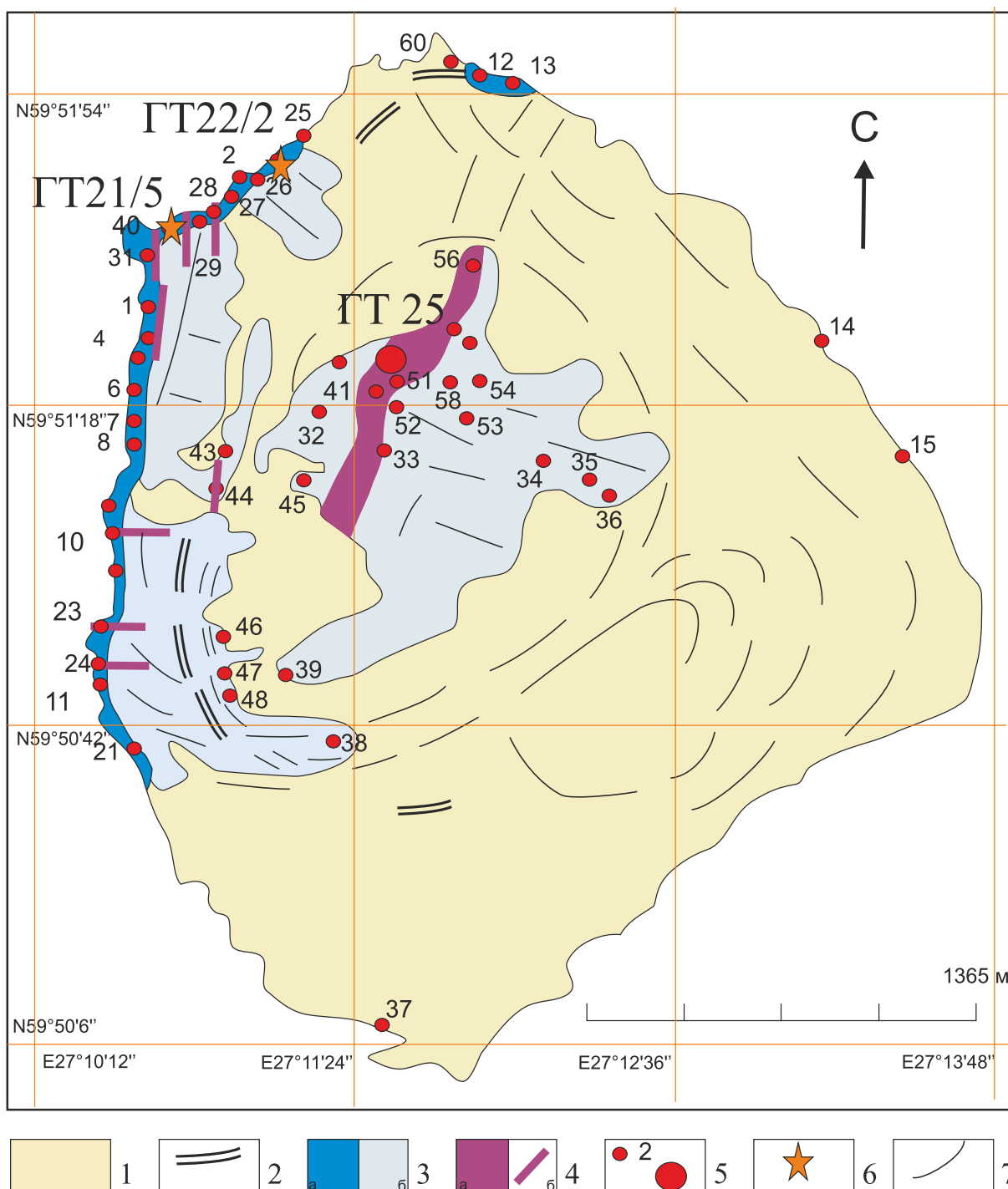


**Рис. 1.** Геологическое положение проявления вторичных кварцитов о-ва Б. Тютерс.

1 – рифейские отложения: а – на суше, б – в акватории; 2 – свекофенниды; 3 – архейский фундамент; 4 – граниты рапакиви (а), то же под вендским чехлом (б); 5 – габбро-анортозиты; 6, 7 – граниты: 6 – позднескладчатые (1.85–1.81 млрд лет) (высококалиевые) свекофенские граниты, 7 – раннескладчатые (1.89–1.81 млрд лет) свекофенские граниты; 8 – дайковые рои; 9 – отложения чехла Восточно-Европейской платформы и подошва вендских отложений; 10 – проявления кварцитов по данным (Lahtinen, Nironen, 2010), в том числе и на о-ве Б. Тютерс.

**Fig. 1.** Geological location of the secondary quartzite occurrence on B. Tyuthers Island.

1 – Riphean sediments: a – on land, b – in the water area; 2 – Svecofennides; 3 – Archean basement; 4 – Rapakivi granites (a), also under the Vendian cover (b); 5 – gabbro-anorthosites; 6, 7 – granites: 6 – late folded (1.85–1.81 Ga.) (high potassium) Svecofenn granites, 7 – early folded (1.89–1.81 Ga) granites; 8 – dike swarms; 9 – East European platform cover and the basement of Vendian sediments; 10 – quartzite occurrences according to (Lahtinen, Nironen, 2010), including those on B. Tyuthers Island.



**Рис. 2.** Геологическая карта о-ва Б. Тютерс.

1 – четвертичные отложения, пески, реже морена; 2 – поднятый пляж; 3 – вторичные кварциты: а – в береговых скалах, б – обнажения в лесу; 4 – граниты: а – массив, б – дайки; 5 – точки наблюдения, крупная – геохронологическая проба в гранитах (ГТ-25) (Скублов и др., 2024); 6 – точки опробования для выделения циркона из вторичных кварцитов; 7 – структурные элементы, выявленные по космическому снимку.

**Fig. 2.** Geological map of the island. B. Tyuters Island.

1 – Quaternary sediments, sands, less often moraine; 2 – raised beach; 3 – secondary quartzites: а – in coastal rocks, б – outcrops in the forest; 4 – granites: а – massif, б – dikes; 5 – observation points, large – geochronological sample in granites (GT-25) (Skublov et al., 2024); 6 – sampling points for zircon extraction from secondary quartzites; 7 – structural elements identified by space image.

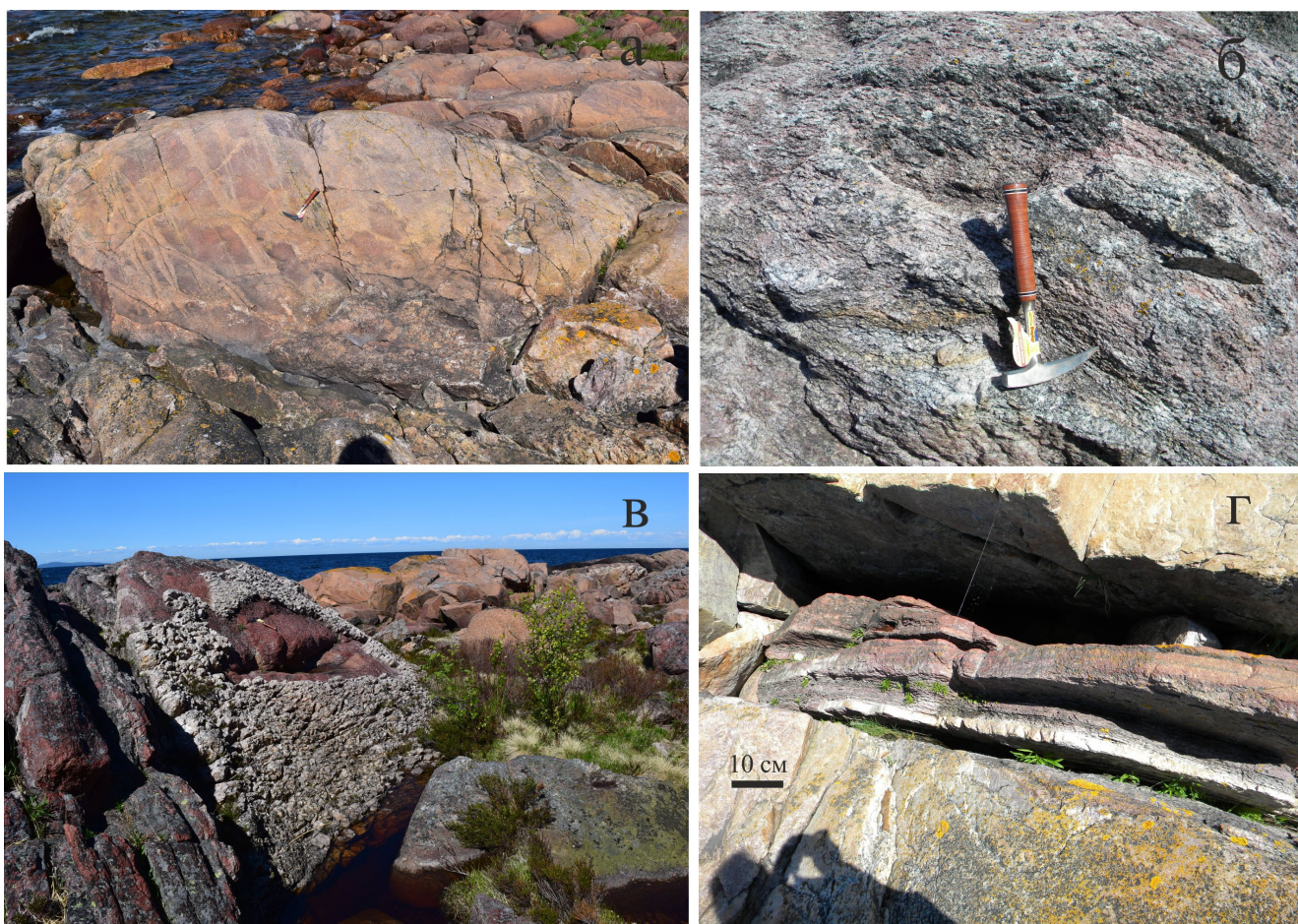


точной части более молодым возрастом и более краткой тектономагматической историей (2.1–1.75 млрд лет) по сравнению с Карело-Кольской провинцией (3.3–1.75 млрд лет). В структурном плане о-в Б. Тютерс расположен в пределах Южно-Финляндского складчатого пояса, который большинством исследователей, особенно финских, рассматривается как палеоостроводужная система (Nironen et al., 2006), хотя существуют и другие мнения, что это подвижный гранулитовый пояс типа Лапландского (Минц, 2018).

Вторичные кварциты занимают всю западную часть о-ва Б. Тютерс, а восточная перекрыта четвертичными наносами. Никаких пород под кварцитами не обнаружено. С учетом высот рельефа (10–30 м) можно предположить, что мощность кварцитов не меньше 30 м. Восточнее о-ва Б. Тю-

терс, судя по геофизическим данным, расположено подводное продолжение Выборгского массива гранитов рапакиви (1.65–1.62 млрд лет). В 15 км к северу от о-ва Б. Тютерс расположен о-в Гогланд, его западная часть сложена породами свекофеннской формации, а вдоль восточного берега обнажаются кислые эффузивы – комагматы гранитов рапакиви раннерифейского возраста (1.65–1.62 млрд лет) (Терехов и др., 2023).

Собственно кварциты представлены двумя типами пород с постепенным переходом. Одни кварциты имеют на старом сколе следы структур исходных пород: слоистость или мигматитовую полосчатость, другие, как правило с ячеистой или “ноздреватой” поверхностью, не имеют подобных структур (рис. 3а, б). В состав толщи вторичных кварцитов входят многочисленные маломощ-



**Рис. 3.** Вторичные кварциты.

а – массивные, с реликтами структур исходных пород; б – ячеистые разновидности; в – кварцевая жила (пр. ГТ 22/3) среди массивных кварцитов (проба ГТ 22/2); г – железоглиноземистый метасоматит (пр. БТТ 26/1).

**Fig. 3.** Secondary quartzites.

а – massive, with relics of source rock structures; б – cellular varieties; в – quartz vein (sample GT 22/3) among massive quartzites (sample GT 22/2); г – iron-alumina metasomatite (sample BTT 26/1).

ные (10–20 см) жилы, сложенные сливным кварцем и разбитые по ортогональной системе трещин (рис. 3в). Подобные кварцевые жилы весьма распространены среди классических проявлений вторичных кварцитов и являются типоморфным признаком этих образований (Наковник, 1968). Вероятно, они свидетельствуют не только о перераспределении кремнезема в кварцитовой толще, но и о существовании флюидного потока с высоким содержанием кремнезема.

Другой особенностью типичных проявлений вторичных кварцитов является наличие высокоглиноземистых пород, также широко развитых и на о-ве Б. Тютерс. Эти образования выполняют линейные секущие зоны, наложенные на массивные вторичные кварциты. Они сложены более мелкозернистыми, по сравнению с кварцитами, породами, имеют бурую окраску. В них отмечается полосчатость, параллельная контактам этих зон (рис. 3г). В СЗ части острова эти зоны имеют СЗ или СВ простирание, а в южной – субширотное, как и у даек гранитного состава. Эти зоны хорошо дешифрируются на космических снимках, а их мощность меняется от первых сантиметров до десятков метров. В ряде работ подобные высокоглиноземистые породы рассматриваются как своеобразные “килевые” зоны, которые имеют все признаки подводящих каналов (Мишин, Бердников, 2010).

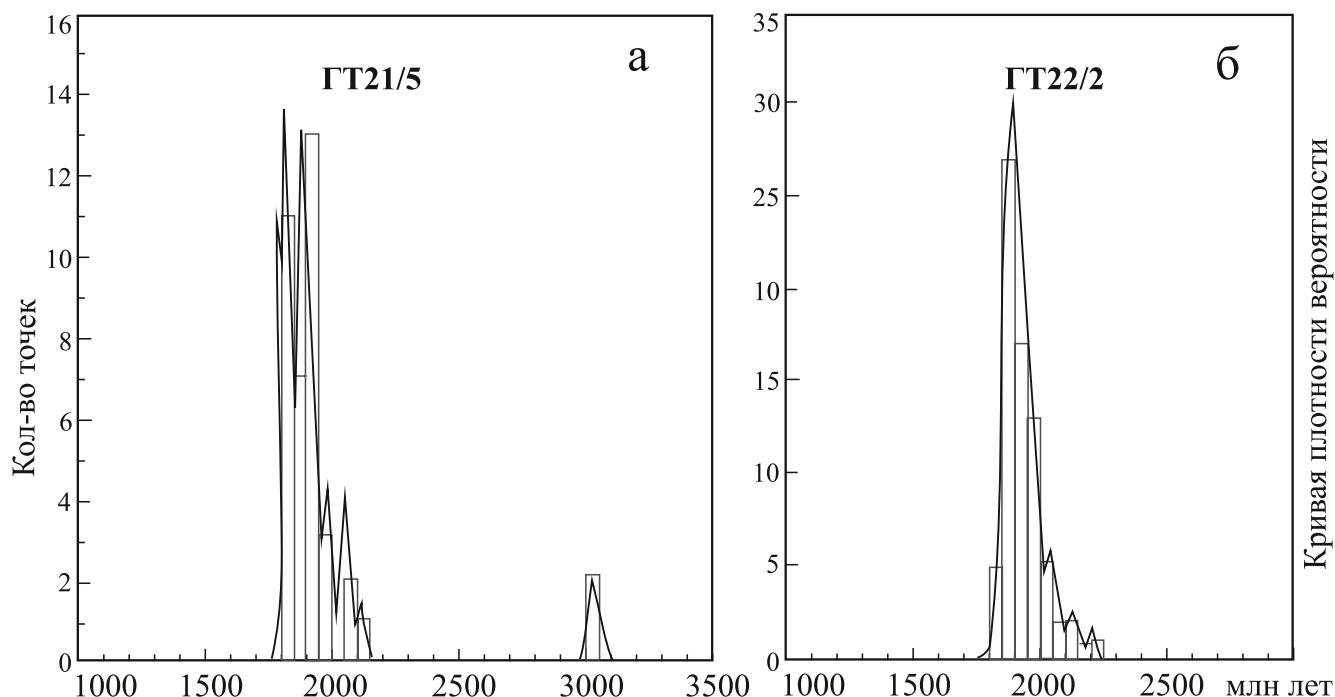
На о-ве Б. Тютерс все перечисленные породы секутся немногочисленными жилами гранитов, простирающихся в СЗ и широтном направлениях, и одним массивом гранитов, содержащих ксенолиты вторичных кварцитов (см. рис. 2) (Скублов и др., 2024).

#### ВОЗРАСТ ВТОРИЧНЫХ КВАРЦИТОВ о-ва Б. ТЮТЕРС

В предыдущих работах, посвященных вторичным кварцитам о-ва Б. Тютерс (Терехов и др., 2017; Щербакова, Терехов, 2019), мы предполагали, что их образование связано с экзгальционной деятельностью вулканов, продукты извержения которых расположены на соседних островах Гогланд и Соммерс (Терехов и др., 2023). Эти вулканы могли являться комагматами гранитов рапакиви Выборгского массива (1.65–1.62 млрд лет). С получением U-Pb возраста циркона, равного  $1825 \pm 12$  млн лет (Скублов и др., 2024), из гранитов, рвущих вторичные кварциты, стало ясно, что процесс формирования вторичных кварцитов является более древним. В одной из гранитных даек в СЗ части острова (т. 31) встречен ксенолит, сложенный биотитовым сланцем, который по внешнему виду и химическому составу сходен с типичными образцами свекофеннского комплекса, ближайшие выходы которых расположены вдоль западного берега о-ва Гогланд (см. рис. 1).

Гистограммы (количество точек) и кривая плотности вероятности (КПВ) по результатам исследований представлены на рис. 4, они показали спектр возрастов от 1.8 до 2.2 млрд лет, кроме того, выявлена небольшая мода с максимумом в районе 3.0 млрд лет в пр. ГТ21/5, для которой можно предположить, что протолитом для данного кварцита могли быть свекофеннские сланцы, в которых редко, но встречаются древние ксеногенные цирконы (Мыскова и др., 2012). Проба ГТ22/2 (см. рис. 4б) характеризуется одним пиком возрастного распределения циркона – 1.89–1.9 млрд лет. С учетом повышенного содержания в этой пробе  $K_2O$  и Ва можно предположить, что протолитом этой разности кварцита могли быть свекофеннские гранитоиды, большая часть которых образовалась в интервале 1.9–1.8 млрд лет (Nironen et al., 2006). Отметим, что возраст  $\approx 1.83$  млрд лет продублирован двумя пробами и соответствует яркому пику 1832 млн лет на КПВ для пр. ГТ-21-5, поддержанному девятью датировками. В пр. ГТ-22/2 близкий возраст – 1833 млн лет – получен только еще в одной датировке из 73 по этой пробе. Такая малая доля не позволяет интерпретировать рубеж 1.83 млрд лет назад как возраст регионального события на о-ве Б. Тютерс, которое воздействовало на всю изученную толщу, хотя указанные кварциты и секутся небольшими телами гранитов с датировками  $1825 \pm 11$  млн лет (Скублов и др., 2024). При этом в пр. ГТ21/5 таких зерен больше, чем в пр. ГТ-22/2, возможно, это связано с различной природой протолита вторичного кварцита (сланец и гранит) и, соответственно, разной “чувствительностью” исходных цирконов, но может быть и другая причина. Так пр. ГТ 21/5 отобрана вблизи даек гранитного состава (см. рис. 2), тогда как пр. ГТ 22/2 – на некотором удалении. В этой связи отметим, что в работе (Морозов и др., 2022а) сообщается об эпизоде деформаций в свекофеннидах Приладожья около рубежа 1.83 млрд лет назад, который в той или иной степени проявился и в Южно-Финляндском складчатом поясе (Sag-nard et al., 2007), на площади которого и расположен о-в Б. Тютерс.

Таким образом, вторичные кварциты о-ва Б. Тютерс образовались в интервале 1.89–1.83 млрд лет назад. В этот период в пределах Южно-Финляндского пояса интенсивно проявился магматизм преимущественно кислого, высококалиевого состава. Ксенолиты, сложенные вторичными кварцитами в гранитных дайках и в массиве, могут косвенно указывать на временной интервал между формированием этих пород. Вся совокупность пород, обнажающихся на о-ве Б. Тютерс, а именно кварциты и железоглиноземистые метасоматиты, судя по личным наблюдениям и анализу литературы, не имеет аналогов на территории Балтийского щита. Возможно, к этому типу можно отнести разрезы кварцитов в пределах Южно-Финляндского пояса



**Рис. 4.** Гистограмма распределения количества точек и кривые плотности вероятности распределения возрастов циркона из проб вторичного кварцита.

**Fig. 4.** Histogram of the distribution of the number of points and probability density curves of zircon ages from secondary quartzite samples.

(см. рис. 1), которые в силу традиций финских исследователей рассматриваются как фрагменты палеокор выветривания (Lahtinen, Nironen, 2010).

#### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ВТОРИЧНЫХ КВАРЦИТОВ И ЖЕЛЕЗОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

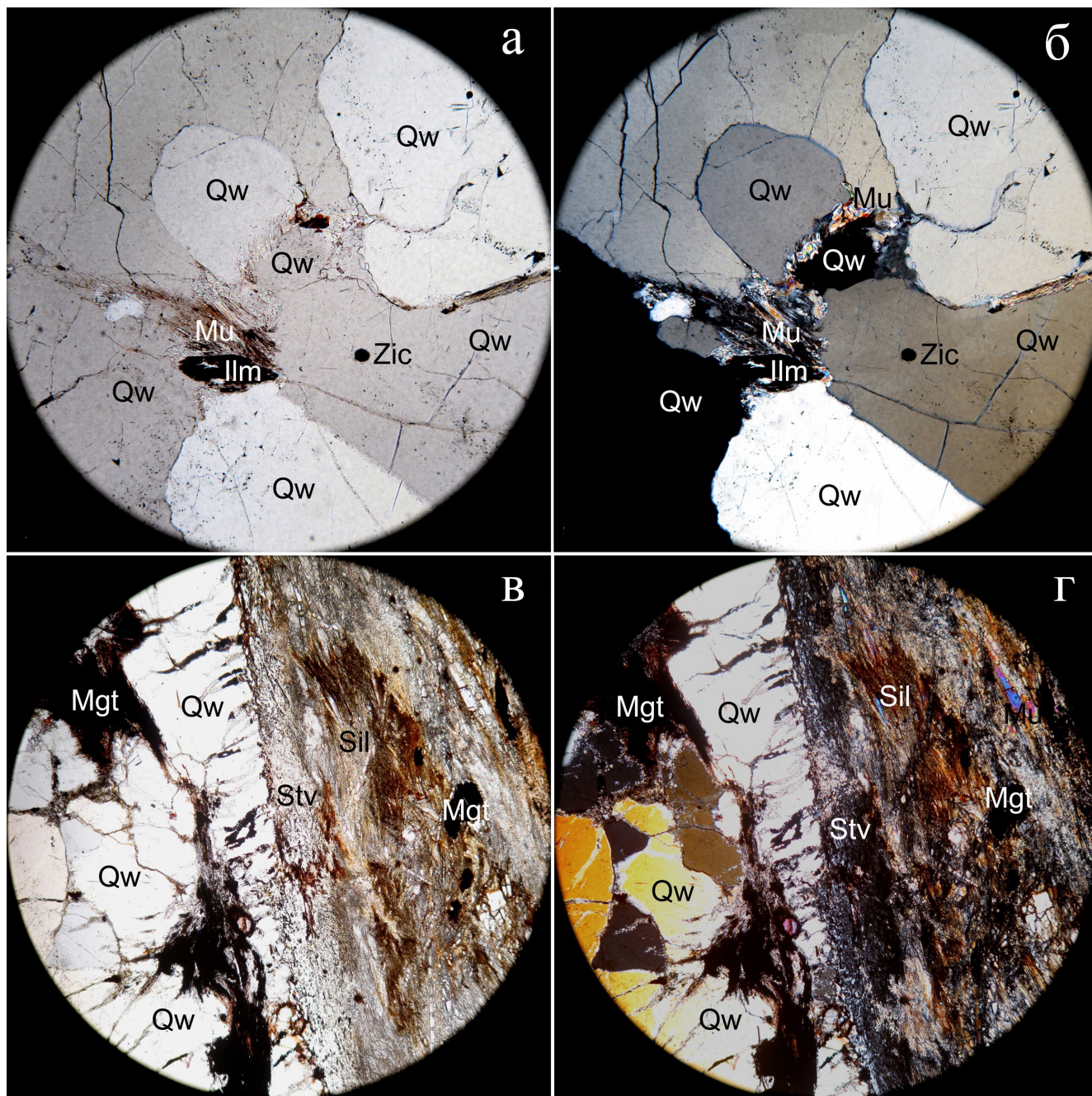
Установлен следующий состав *вторичных кварцитов*, %: кварц – 80–90, рудные минералы – от 2–3 до 10–12, силлиманит – до 2–3, мусковит – 2–3, серицит и каолинит – менее 1. Акцессорный минерал – циркон. Кварц наблюдается в виде изометричных крупных (до  $5 \times 3$  мм) зерен, создающих гранобластовую структуру породы (рис. 5а, б). Для зерен кварца характерно присутствие пересекающихся микротрещин. Силлиманит (фибrolит) представлен тонкими длинными лейстовидными пластинками и волосовидными кристаллами. Последние обычно изогнуты и образуют пучки бурого цвета. Черные рудные минералы по содержанию наиболее распространены после силикатов. Выделяется несколько их морфологических типов, среди которых преобладают мелкие (менее 0.1–0.2 мм) изометричные зерна и гексагональные кристаллы титаномagnetита. В небольшом количестве отмечаются неправильные выделения маг-

нетита-гематита. Мусковит образует тонкие пластинки, иногда изогнутые, повторяющие ограничения кварцевых зерен, поскольку они растут в межзерновом пространстве, наиболее проницаемом для растворов. Обычен для кварцитов каолинит. Он отлагается в микротрещинах, по границам кварцевых зерен и замещает силлиманит.

Метасоматиты (рис. 5в, г; 6) сложены пятью главными породообразующими минералами: кварцем, силлиманитом, ставролитом, хлоритом (шамозитом), слюдой (мусковит и флогопит). Эти минералы перечисляются в порядке уменьшения их содержания. Кварц входит в эту ассоциацию условно, так как встречается только на контакте с кварцитами. Акцессорные минералы представлены семью видами (перечисление в порядке убывания): магнетит, рутил, Fe-рутил (нигрин), ильменит, циркон, монацит, цинковая шпинель (ганит). Магнетит диагностирован по спайности и характерным октаэдрическим формам выделения.

Основная масса метасоматита сложена двумя алюмосиликатами – силлиманитом  $(\text{Al}_{0.987}\text{Fe}_{0.013})_2\text{SiO}_5$  (табл. 1) и ставролитом  $\text{Fe}^{2+}_{0.21}\text{Al}_{3.96}[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$  (табл. 2), которые образуют лучистые агрегаты. В эту массу погружены акцессорные минералы, главным из которых является магнетит (беспримесного состава), размеры его выделений от 100 мкм до 2 мм, зерна





**Рис. 5.** Фотографии шлифов вторичного кварцита (пр. ГТ 21/5; а, б) и прослая железо–глиноземистого метасоматита (пр. ГТ 21/3; в, г) в нем (контакт).

Левые изображения без николей, правые – в скрещенных николях; везде увеличение 5, поле зрения 4 мм.

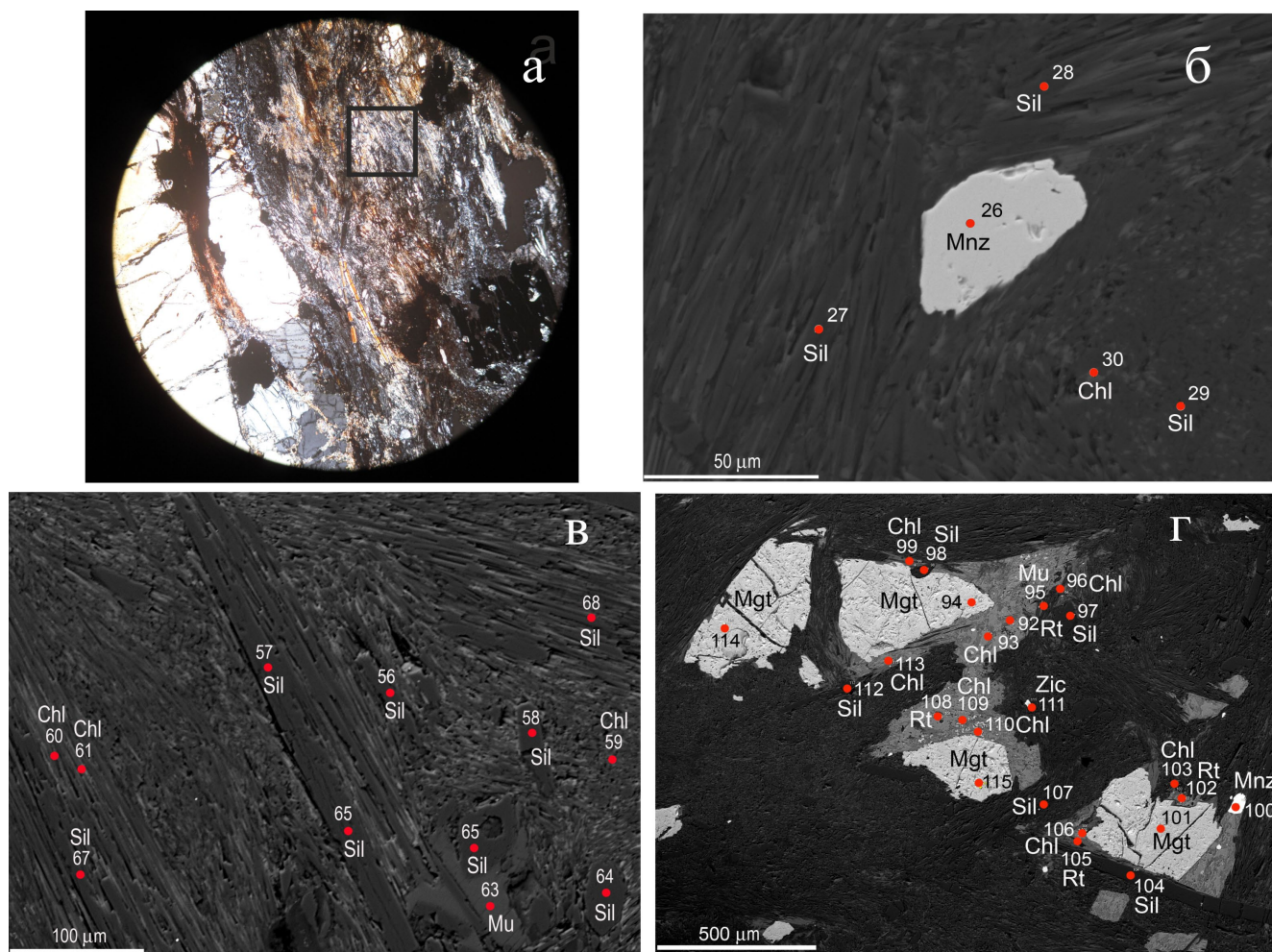
**Fig. 5.** Photographs of thin-sections of secondary quartzite (sample GT 21/5; а, б) and interbedded iron-alumina metasomatite (sample GT 21/3; в, г) in it (contact).

Left images without nicols, right images in crossed nicols; magnification 5, field of view 4 mm.

его сильно корродированы и замещаются хлоритом-шамозитом  $(\text{Fe}_{2.97}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{Si}_{2.50}\text{Al}_{3.50})_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Fe}_{2.97}\text{Mg}_{0.10}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{OH})_6$ , вокруг магнетита располагаются другие акцессории – рутил, Fe-рутил, иль-

менит, цинковая шпинель (с размером выделений 10–20 мкм). Хлорит (табл. 3) встречается и в основной массе алюмосиликатов, здесь он замещает ставролит. Рутил представлен двумя разновидностями





**Рис. 6.** Фотографии шлифа (а; поле зрения – 4 мм) и микрозондовых изображений железоглиноземистого метасоматита (б–г; пр. ГТ21/3), обогащенного литием, с номерами точек наблюдения.

Квадратом в “а” показан участок микрозондовых исследований (б–г).

**Fig. 6.** Photographs of thin-section slip (a; field of view – 4 mm) and microprobe images of iron-alumina metasomatite (б–г; sample GT21/3), enriched with lithium, with numbers of observation points.

Square in “a” shows the area of microprobe studies (б–г).

(табл. 4): маложелезистой (0.64–5.18 мас. % FeO) и высокожелезистой – нигрином (14.64–19.29 мас. % FeO). Циркон и монацит статистически распределены в основной массе алюмосиликатов, их размеры варьируются от 10 до 30 мкм. Составы акцессорных минералов представлены в табл. 4, 5. Средний состав ганита по двум определениям, мас. %:  $Al_2O_3$  – 53.97, ZnO – 31.14, FeO – 14.73. В цирконе установлена обычная примесь гафния – 1–2 мас. %. Монацит представлен Y-Th-разновидностью с необычно высоким содержанием иттрия (6–9 мас. %) и тория (6–8 мас. %) (см. табл. 5). Химический состав такого Y-Th-монацита является характерным типоморфным признаком древних (1.10–1.55 млн лет) гранитов, именно такие химические составы цир-

кона и монацита известны в тиманском нефтетитановом Ярегском месторождении. Геология и минералогия Ярегского месторождения детально охарактеризованы нами в работах (Красоткина и др., 2020; Макеев и др., 2020).

Каолинит в метасоматитах является важным породообразующим минералом в отличие от кварцитов. Он представлен несколькими морфологическими разновидностями. Чаще присутствует в виде зернистых агрегатов изометричной или удлиненной формы. Цвет его в таких агрегатах серый и иногда почти черный. Нередко каолинит замещает силлиманит. Реже наблюдаются тонкие лейстовидные пластинки каолинита, образующие субпараллельно расположенные скопления.

**Таблица 1.** Химический состав силлиманита ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), мас. %**Table 1.** Chemical composition of sillimanite ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), wt %

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\text{Al}_2\text{O}_3$	62.95	62.54	62.30	62.07	60.94	62.34	62.62	61.58	62.01	59.51	61.61	61.99	62.06
$\text{SiO}_2$	35.78	36.03	36.05	36.77	36.71	35.98	36.30	36.55	36.48	36.40	37.42	36.94	36.36
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.83	1.12	0.94	1.02	1.99	1.43	1.00	0.97	1.04	4.01	0.94	0.64	1.55
Сумма	99.56	99.69	99.29	99.86	99.64	99.75	99.92	99.10	99.53	99.92	99.97	99.57	99.97

**Таблица 1.** Окончание**Table 1.** Ending

Оксиды	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24.	25	Среднее
$\text{Al}_2\text{O}_3$	62.55	62.12	62.33	62.25	62.36	62.62	62.83	62.47	62.57	62.57	62.19	61.70	62.12
$\text{SiO}_2$	36.14	36.82	36.39	36.37	36.01	36.63	36.07	36.48	36.77	36.77	36.05	36.43	36.43
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.97	1.05	1.15	0.98	0.95	0.72	1.01	0.94	0.63	0.63	1.06	1.18	1.15
Сумма	99.66	99.99	99.87	99.60	99.32	99.97	99.91	99.89	99.97	99.97	99.30	99.31	99.70

**Таблица 2.** Химический состав ставролита  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , мас. %**Table 2.** Chemical composition of staurolite  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , wt %

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Среднее
$\text{Al}_2\text{O}_3$	53.75	44.83	46.82	52.68	52.19	50.98	49.62	52.45	55.25	52.47	55.92	47.29	51.19
$\text{SiO}_2$	39.23	38.94	37.94	37.47	37.01	39.28	38.86	38.46	38.35	37.18	37.25	44.50	38.71
$\text{K}_2\text{O}$	0.09	0.14	0.12	0.14	He обн.	1.11	0.35	0.10	He обн.	0.16	He обн.	He обн.	0.18
$\text{FeO}$	0.81	9.56	8.49	2.10	3.21	2.06	4.21	2.17	0.18	3.72	0.17	1.20	3.16
Сумма	93.88	93.47	93.37	92.39	92.41	93.43	93.04	93.18	93.78	93.53	93.34	92.99	93.23

Примечание. Зд. и далее “не обн.” – не обнаружено.

Note. Hereinafter, “не обн.” means “not found”.

**Таблица 3.** Химический состав хлорита (шамозита), мас. %**Table 3.** Chemical composition of chlorite (chamosite), wt %

Оксиды	1.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Сред.
$\text{Na}_2\text{O}$	0.52	0.65	He обн.	He обн.	0.45	0.43	He обн.	He обн.	0.71	1.05	He обн.	He обн.	0.32
$\text{MgO}$	0.52	0.57	0.88	0.50	0.35	0.62	0.56	0.87	0.39	0.53	0.54	1.10	0.62
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29.93	29.44	28.67	27.03	34.13	29.04	28.41	23.53	32.21	30.22	29.33	24.9	28.90
$\text{SiO}_2$	21.91	22.03	20.16	20.64	24.81	23.15	20.50	21.40	27.25	25.29	24.22	23.06	22.87
$\text{K}_2\text{O}$	0.25	0.34	0.06	0.24	1.29	0.30	0.21	3.29	0.77	0.73	0.80	0.09	0.70
$\text{TiO}_2$	He обн.	He обн.	0.67	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	0.06	He обн.	0.69	0.93	0.20
$\text{MnO}$	0.37	0.33	0.47	0.34	0.26	0.35	0.35	0.28	0.28	0.24	0.34	0.28	0.32
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	36.57	34.81	39.99	34.25	29.55	33.67	38.21	39.91	25.20	27.63	31.42	40.72	34.33
$\text{ZnO}$	He обн.	0.21	He обн.	0.35	He обн.	0.17	0.18	0.21	0.17	He обн.	0.19	0.21	0.14
Сумма	90.07	88.38	90.90	83.35	90.84	87.73	88.42	89.48	87.04	85.69	87.53	91.29	88.39

**Таблица 4.** Химический состав рутила (1–7), Fe-рутила (8–11) и ильменита (12), мас. %

**Table 4.** Chemical composition of rutile (1–7), Fe-rutile (8–11) and ilmenite (12), wt %

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Сред.	12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	He обн.	0.20	0.22	0.20	0.08	0.10	0.10	0.20	0.11	He обн.	0.13	1.41
TiO <sub>2</sub>	93.79	99.18	98.26	97.86	98.88	99.16	96.22	80.78	84.75	85.20	82.68	92.43	43.20
FeO	5.18	0.86	1.03	1.83	0.72	0.64	3.79	19.29	15.07	14.64	17.32	7.31	55.43
Сумма	99.74	100.0	99.49	99.91	99.80	99.88	100.1	100.2	100.0	99.95	100.0	99.92	100.0

**Таблица 5.** Химический состав монацита, мас. %

**Table 5.** Chemical composition of monazite, wt %

Оксиды	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Сумма
1	28.57	1.32	8.24	13.60	26.38	2.02	9.54	2.03	He обн.	7.29	1.01	100.00
2	27.00	1.19	9.33	13.98	27.39	2.44	10.39	1.18	—”—	6.20	He обн.	99.11
3	27.93	1.70	5.92	13.66	26.89	2.62	10.11	1.48	1.25	6.64	1.67	99.87
4	26.73	0.50	8.95	13.98	23.76	2.74	10.41	2.02	1.57	8.31	1.00	99.97
Среднее	27.56	1.18	8.11	13.81	26.11	2.46	10.11	1.68	0.71	7.11	0.92	99.74

Таким образом, метасоматиты сложены таким же набором минералов, что и кварциты. Метасоматиты состоят из первичных силикатов (силлиманита, ставролита, мусковита и кварца, а также рудных минералов), их замещают вторичные минералы (хлорит, каолинит, серицит и микрозернистый кварц второй генерации). Они существенно отличаются от кварцитов количеством, соотношениями и составом порообразующих силикатов и рудных минералов.

Приуроченность железоглиноземистых метасоматитов к вторичным кварцитам – обычное явление, но глиноземистые минералы в них часто представлены: корундом, алунином, диаспором, дикином, андалузитом. Только единичные зерна последнего встречены среди изученных пород о-ва Б. Тютерс, а глиноземистые минералы преимущественно представлены силлиманитом, что указывает на относительно другие условия их формирования по сравнению с типичными представителями вторичных кварцитов. Здесь нет и пирита, а среди рудных железистых минералов в основном встречается только магнетит-гематит, что указывает на относительно высокий уровень залежи, обнажающейся на острове (окислительные условия среды), так как только донные части классических залежей вторичных кварцитов содержат пирит – там возможна восстановительная обстановка среды порообразования (Мишин, Бердников, 2010).

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦИТОВ И ЖЕЛЕЗОГЛИНОЗЕМИСТЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

Данные по содержанию петрогенных и редких элементов во вторичных кварцитах и ассоциирующих с ними железоглиноземистым метасоматитам о-ва Б. Тютерс приведены в табл. 6 и 7. Кварциты в большинстве случаев чрезвычайно обеднены большинством химических компонентов, а глиноземистые породы, наоборот, обогащены ими, но их содержания тем не менее часто ниже кларковых, характерных для верхней части земной коры (Виноградов, 1962; Тейлор, Мак-Леннан, 1988). В мировой практике они часто представляют собой перспективные золотомедные и высокоглиноземистые (наждак) месторождения (Наковник, 1968).

Вторичные кварциты аномально истощены щелочами, а также TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, и для них характерно превышение закисного железа над окисным (см. табл. 6), что указывает на процессы кислотного выщелачивания при их образовании. При сравнении составов кварцитов и метасоматитов заметны две тенденции. Одна – это явное увеличение в метасоматитах средних содержаний таких элементов, как Li, в 9 раз, Be – 7, Sc – 6, V – 9, Co – 7, Ni – 6, Ga – 5, Y – 6, Zr – 5, LREE – 6, MREE – 6, W – в 12 раз. Другая – элементы хоть и увеличили свои концентрации, но не столь заметно. Это Cr, Rb, Sr, Nb, Mo, Sn, Sb, Cs, Ba, HREE, Hf, Tl, Pb. Кварциты и метасоматиты одинаково крайне истощены круп-

**Таблица 6.** Химический состав (мас. %) и элементы примеси (г/т) вторичных кварцитов о-ва Б. Тютерс  
**Table 6.** Chemical composition (wt %) and impurity elements (ppm) of secondary quartzites of Island B. Tyuters

Компонент	Пробы								
	ГТ22/3	БТ26/3	БТ26/2	БТ12/2	ГТ21/5	ГТ26	ГТ21/2	ГТ22/1	ГТ22/2
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	97.08	95.64	95.28	94.44	94.24	93.45	92.04	91.93	91.20
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.06	0.13	0.10	0.06	0.05	0.06	0.09	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	2.50	1.99	2.57	3.55	3.89	5.06	5.17	5.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	1.25	2.22	0.96	0.40	0.47	0.72	0.54	0.97
FeO	1.13	<0.01	<0.01	0.72	0.72	1.07	0.59	0.87	0.51
MnO	<0.01	0.01	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
MgO	<0.01	0.01	0.01	0.22	<0.01	<0.01	0.04	<0.01	<0.01
CaO	0.04	0.45	0.45	0.14	0.03	0.04	0.30	0.03	0.02
K <sub>2</sub> O	0.12	0.23	0.13	0.28	0.29	0.26	0.05	0.14	1.28
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.16	0.15	0.14	0.23	0.33	0.08	0.06	0.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	<0.01	<0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
П. п. п	0.10	0.08	<0.05	0.03	0.36	0.3	0.95	1.05	0.32
Сумма	99.86	99.95	99.93	99.92	99.91	99.87	99.92	99.89	99.94
Li	2.5	6.2	10.6	21	11.4	34	41	32	2.6
Be	0.48	0.39	0.34	0.36	0.43	0.66	0.83	0.65	0.47
Sc	0.74	0.72	1.70	1.80	1.07	0.90	0.72	0.69	0.93
V	4.1	2.7	7.3	5.2	1.97	4.9	3.0	2.4	4.0
Cr	103	70	123	20	69	62	63	66	68
Co	1.14	0.92	1.70	0.98	1.18	0.92	1.54	0.95	0.84
Ni	8.2	8.2	14	6.1	5.7	7.6	9.1	7.1	5.2
Cu	14.4	12	19	14.4	8.0	10.8	8.0	10.1	8.2
Ga	1.51	2.5	2.9	2.26	2.8	2.9	4.6	5.5	5.9
Rb	5.0	14	9	28	17.7	23	1.36	5.6	65
Sr	1.32	3.6	3.7	6.2	2.4	5.3	1.67	2.3	2.4
Y	3.4	5.8	15	7.3	5.9	8.2	5.6	9.4	7.4
Zr	65	39	53	30	43	46	41	91	94
Nb	2.3	2.1	5.0	2.3	1.62	2.3	1.15	3.8	6.5
Mo	6.3	3.8	4.9	1.76	4.9	2.7	4.3	3.7	4.6
Sn	1.34	3.1	5.9	1.57	1.59	1.21	1.34	0.83	1.11
Sb	0.29	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.31	1.16	0.30	0.29	0.35
Cs	0.40	0.78	0.64	0.83	0.87	1.66	0.12	0.33	2.8
Ba	1.8	12	9	14	4.4	12	1.4	3.3	73
La	2.7	4.2	8.2	7.3	10.0	8.7	7.4	6.3	8.9
Ce	5.8	8.2	17	14.3	19.6	17.1	15	12.2	18.0
Pr	0.66	1.0	2.1	1.7	2.2	1.98	1.71	1.44	2.0
Nd	2.5	3.6	7.6	6.0	8.1	7.1	6.2	5.1	7.2
Sm	0.61	0.80	1.60	1.21	1.59	1.39	1.21	1.09	1.52
Eu	0.070	0.10	0.23	0.16	0.22	0.24	0.15	0.13	0.15
Gd	0.63	0.83	1.80	1.18	1.38	1.31	1.06	1.09	1.31
Tb	0.12	0.15	0.35	0.20	0.20	0.22	0.17	0.20	0.22
Dy	0.63	1.01	2.40	1.19	1.11	1.37	1.00	1.40	1.25
Ho	0.13	0.21	0.52	0.24	0.20	0.28	0.19	0.32	0.24
Er	0.32	0.59	1.60	0.66	0.53	0.81	0.55	0.94	0.66
Tm	0.054	0.09	0.23	0.10	0.078	0.12	0.081	0.14	0.096
Yb	0.33	0.58	1.50	0.63	0.48	0.79	0.53	0.92	0.60
Lu	0.056	0.085	0.22	0.09	0.074	0.12	0.076	0.14	0.092
Hf	1.88	1.20	1.40	0.94	1.22	1.29	1.12	2.30	2.50
W	0.80	0.47	0.71	1.93	0.48	1.21	0.24	0.31	0.42
Tl	0.055	0.11	0.072	0.16	0.12	0.13	0.025	0.053	0.40
Pb	3.0	2.5	3.2	2.8	3.1	4.4	2.4	2.6	3.3
Th	1.63	2.70	5.30	2.73	4.50	3.80	3.10	3.20	5.50
U	0.68	0.73	1.10	0.91	1.00	1.63	0.87	0.92	1.43
Ta	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0.14	0.38	Не опр.
(1a/Yb)n	5.4	5.3	3.7	7.6	14	7.4	9.6	4.5	10
Eu/Eu*	0.37	0.38	0.38	0.34	0.42	0.50	0.37	0.34	0.29

Примечание. Зд. и далее “не опр.” – не определено.

Note. Hereinafter, “не опр.” means undefined.

**Таблица 7.** Химический состав (мас. %) и элементы примеси (г/т) железоглиноземистых метасоматитов о-ва Б. Тютерс  
**Table 7.** Chemical composition (wt %) and impurity elements (ppm) of iron-alumina metasomatites of Island B. Tyuters

Компонент	Пробы							
	БТ12/3	ГТ24	БТ7/1	БТ27/1	ГТ23	БТ26/1	БТТ8/2	ГТ21/3
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	87.59	84.58	82.87	77.59	67.72	65.92	59.40	51.58
TiO <sub>2</sub>	0.19	0.18	0.23	0.43	0.54	0.68	0.61	1.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.24	10.53	10.27	13.77	19.57	22.09	23.97	32.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.78	2.15	3.29	3.78	5.97	6.28	9.00	7.12
FeO	0.29	0.19	<0.01	<0.01	0.57	<0.01	0.18	0.29
MnO	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
MgO	0.12	<0.01	0.08	0.06	0.05	0.13	0.05	0.08
CaO	0.08	0.03	0.03	0.02	0.20	0.45	0.04	0.04
K <sub>2</sub> O	0.07	0.08	0.12	0.43	0.67	0.24	0.37	0.52
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.09	0.19	0.21	0.19	0.34	0.30	0.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.02	0.03	0.06	0.14	0.01	0.03	0.03
П. п. п	1.55	2.11	2.84	3.60	4.31	4.18	6.03	6.12
Сумма	99.96	99.97	99.89	99.95	99.93	99.93	99.98	99.96
Li	54	82	69	111	197	141	208	420
Be	1.2	1.31	1.63	3.3	4.1	3.7	3.6	6.8
Sc	4.3	4.0	7.9	4.9	5.8	8.2	9.7	4.5
V	14.3	5.1	27	20	28	41	90	30
Cr	15	47	62	48	72	65	96	87
Co	1.8	2.1	2.7	5.0	10.6	13.6	6.0	14.8
Ni	9.2	11.7	13.7	25	61	52	29	70
Cu	4.7	5.5	8.2	6.9	8.8	5.7	15.5	4.9
Ga	7.3	8.5	10.5	17.2	28	18.9	22	25
Rb	3.9	4.5	15.1	21	42	12.8	29	35
Sr	5.2	5.1	82	4.5	12.9	11.1	23	6.2
Y	16.8	15.7	15.6	34	145	27	22	10.9
Zr	68	100	78	183	172	220	194	368
Nb	5.5	4.5	6.0	11.2	15.4	13.4	16.2	28
Mo	0.64	2.7	2.3	1.64	1.71	1.3	1.23	1.12
Sn	1.67	2.3	2.5	6.2	10.1	10.2	10.8	10.2
Sb	He опр.	0.82	1.01	1.25	1.9	2.0	2.3	2.8
Cs	0.22	0.22	0.59	1.36	2.5	0.87	1.07	2.7
Ba	9	2.7	21	7.6	15	40	29	13.6
La	17.3	21	21	35	107	51	44	41
Ce	34	42	37	71	223	99	75	79
Pr	4.5	5.1	5.0	8.5	26	12.2	10	9.5
Nd	15.2	18.3	18.2	31	94	45	36	34
Sm	2.99	3.4	3.5	6.1	20	8.3	6.7	6.1
Eu	0.44	0.53	0.70	0.79	2.1	1.34	1.14	0.74
Gd	2.77	2.9	3.1	5.9	19.9	7.4	5.4	4.8
Tb	0.45	0.46	0.43	0.86	3.6	0.98	0.75	0.58
Dy	2.67	2.8	2.3	4.6	24	5.3	4.0	2.7
Ho	0.58	0.56	0.46	0.92	5.2	0.98	0.77	0.44
Er	1.66	1.60	1.34	2.9	15.5	2.8	2.1	1.05
Tm	0.25	0.23	0.20	0.46	2.2	0.4	0.32	0.14
Yb	1.59	1.50	1.33	3.0	14.0	2.6	2.0	0.86
Lu	0.24	0.23	0.19	0.45	2.0	0.4	0.3	0.13
Hf	1.99	2.6	2.0	4.6	4.4	6.0	5.0	10.1
W	0.52	0.33	1.26	1.69	2.9	1.25	2.3	0.98
Tl	0.06	0.038	0.099	0.17	0.27	0.10	0.18	0.18
Pb	4.0	3.0	5.3	4.8	14.5	8.2	6.5	5.3
Th	6.87	8.1	7.1	13.5	41	19.5	13.8	16.1
U	2.93	3.04-	2.8	3.7	12.1	4.2	6.8	5.1
Ta	He опр.	He опр.	0.43	1.14	He опр.	1.07	1.53	2.8
(La/Yb)n	8.8	9.6	11.3	7.6	5.0	13.8	15	34
Eu/Eu*	0.45	0.48	0.65	0.38	0.3	0.51	0.55	0.41



ноионными литофильными элементами: Sr и Ba (см. табл. 7, 8). Это характерно и для некоторых литийсодержащих пегматитов (Морозова, 2018).

В кварцитах незначительно больше хрома по сравнению с железоглиноземистыми метасоматитами, но меньше по сравнению с исходными породами (сланец, пр. БТТ 31/1) А вот молибдена и меди больше по сравнению не только с железоглиноземистыми метасоматитами, но и с исходными сланцами (см. табл. 8).

По сравнению с другими микроэлементами REE в кварцитах присутствуют в достаточно больших количествах, чем они отличаются от детально изученных кварцево-жильных образований Урала, перспективных на кварцевое сырье (Поленов и др., 2013).

Для кварцитов и метасоматитов характерен умеренно дифференцированный спектр распределения редкоземельных элементов –  $(La/Yb)_n = 5–17$ , и только в одном случае  $(La/Yb)_n = 35$ . Основным концентратором REE в этих породах, по видимому, является циркон. Поэтому при увеличении содержаний циркония в железоглиноземистых метасоматитах (до 365 г/т) концентрации REE также заметно возрастают. Наименьшие содержания REE установлены для некоторых кварцевых жил (пр. ГТ22/3). В них также оказались и наименьшие содержания циркония (см. табл. 6, рис. 7а), хотя есть и жилы с такими же содержаниями REE и циркония, как и в кварцитах (пр. БТ26/2), что может указывать на разный механизм образования этих жил, например, одна – за счет кристаллизации непосредственно из флюида, бедного REE (пр. ГТ22/3), другая – за счет переотложения кварца из кварцита (пр. БТ26/2). Распределение REE в кварцитах в целом наследует таковое в сланцах, по которым они могли развиваться (см. рис. 7в).

Метасоматиты и кварциты, имея отрицательную Eu аномалию (0.3–0.8) (см. рис. 7), сильно истощены стронцием. Традиционно считается, что наличие отрицательной европиевой аномалии при низких концентрациях стронция свидетельствует о фракционировании плагиоклаза при обогащении расплава несовместимыми компонентами (Кокс и др., 1982). Но очевидно, что даже для пегматитов подобный механизм нереалистичен, тем более это касается вторичных кварцитов и метасоматитов, так как эти процессы осуществляются исключительно под влиянием флюидного замещения без фракционирования плагиоклаза в расплаве. В то же время эти породы истощены и барием, и, как показывают наши исследования, именно породы, обогащенные барием, имеют положительную Eu аномалию (Терехов, Щербакова, 2006; Морозов и др., 2022б). Таким образом, именно низкие концентрации стронция и бария контролируют отрицательную Eu аномалию в исследуемых породах.

## МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОЛИТИЕВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

Одной из примечательных особенностей изученных железоглиноземистых метасоматитов является повышенное содержание лития (54–420 г/т) относительно кварцитов (2.6–41 г/т), предположительно, исходных пород (пр. БТТ31/1) и рвущих их гранитов (20–30 г/т) (см. табл. 8) и кларка гранитов (20 г/т) (Виноградов, 1962). Подобные концентрации оказываются и выше, чем в полевошпатовых (65 г/т) и мусковит-полевошпатовых пегматитах крупного Колмозерского месторождения редкометалльных пегматитов (Кольский п-ов). Хотя собственно рудные альбит-сподуменовые пегматиты имеют концентрации лития до 12 200 г/т (Морозова, 2018), описания подобного литиевого обогащения в породах в ассоциации с вторичными кварцитами нами не встречалось, поэтому, возможно, это принципиально новый тип данного оруденения, причины и механизм которого остаются непонятными. При этом никаких Li-минералов нами не обнаружено (см. рис. 6). Известно, что концентратами лития могут быть слюды (в мусковите – до 0.885 мас. %, в биотите – до 0.905 мас. % (Геохимия..., 1964; Гавриленко, Сахоненко, 1986)), тогда как собственно Li-минерал по какой-то причине не образуется. Например, в мусковит-полевошпатовых пегматитах Колмозерского месторождения, где концентрация лития значительно ниже, чем в изученном нами пр. ГТ21/3 (420 г/т), появляется сподумен, а в кварцитах о-ва Б. Тютерс собственно литиевые минералы не обнаружены. Следует отметить, что количество слюды в кварцитах визуальное больше, чем в железоглиноземистых метасоматитах, но концентрации лития имеют обратное распределение, что указывает на его более поздний привнос. Но остается вопрос об источнике лития. На участках развития литиевых пегматитов граниты обычно обогащены литием, и, хотя между формированием гранитов и пегматитов существует большой временной перерыв, за источник лития принимаются граниты (Морозова, 2018). Тем не менее высокая степень концентрирования лития в пегматитах и особенно в рассолах, по мнению многих исследователей, требует особых геологических условий, вероятнее всего, с участием мантийной компоненты и его привносом в составе контрастных субщелочных рудно-магматических систем через гидротермы и травертины к дневной поверхности (Загорский и др., 2014), что напоминает обстановку формирования вторичных кварцитов.

Известно, что наряду с литием с повышенным содержанием в пегматитах присутствуют и другие стратегические металлы: цезий, ниобий, тантал, бериллий (Морозова, 2018). В нашем случае Nb, Ta и Be имеют достаточно низкие (частично ниже предела обнаружения) концентрации, хо-

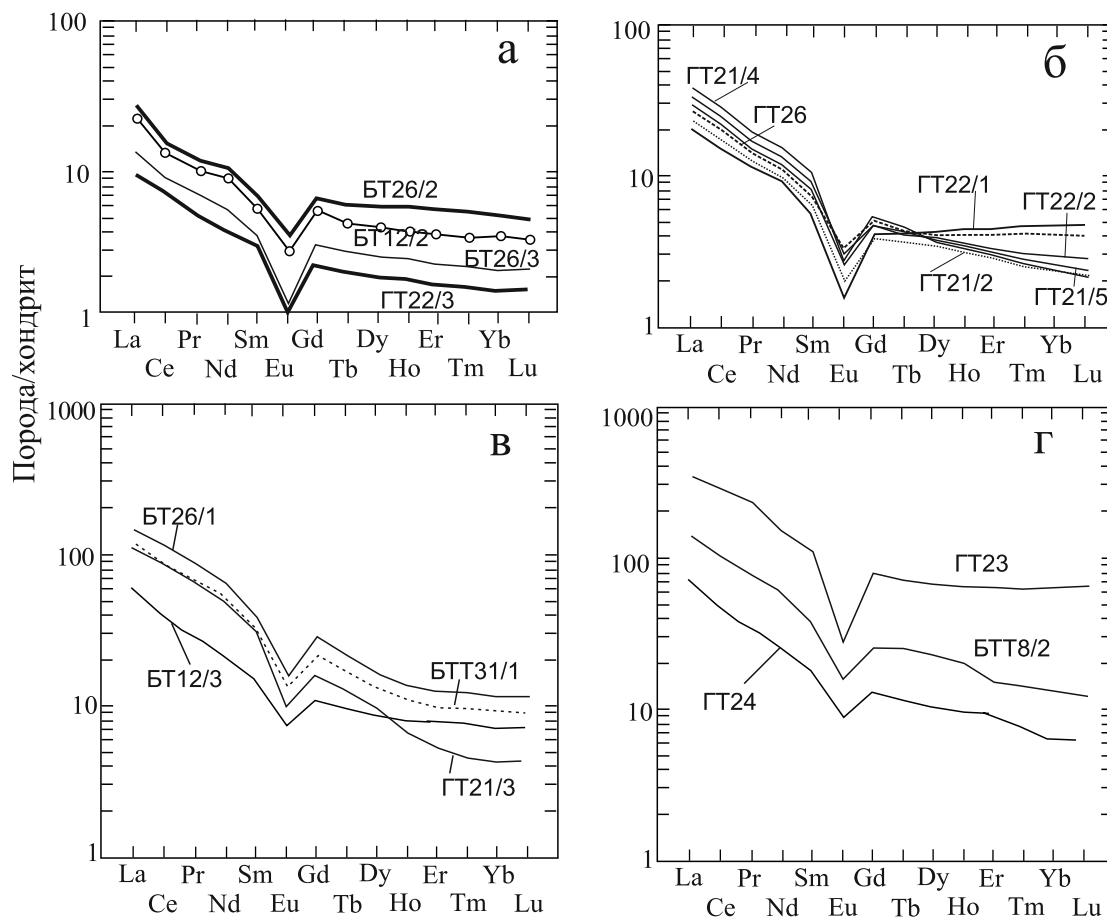
**Таблица 8.** Средний химический состав (мас. % и г/т) вторичных кварцитов (1), железоглинозе-мистых метасоматитов (2), составы возможных протолитов (3, 4) и рвущих их гранитов (5, 6)

**Table 8.** Average chemical compositions (wt % and ppm) of secondary quartzites (1), iron-alumina-mystic metasomatites (2), compositions of possible protoliths (3, 4) and granites tearing them (5, 6)

Компонент	Кварцит (n = 10)	Метасоматит (n = 12)	Сланец		Гранит	
			Пр. БТТ31/1	Пр. ГТ/ 4	Пр. ГТ/25	Пр. БТТ/4
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	93.49	69.47	61.66	69.82	73.93	72.85
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.55	0.71	0.35	0.17	0.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.78	19.55	16.60	13.94	13.33	13.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.68	5.20	2.51	1.82	0.01	1.17
FeO	0.77	0.30	5.79	1.53	2.23	1.51
MnO	0.01	0.20	0.09	0.07	0.02	<0.01
MgO	0.01	0.08	1.83	1.33	0.33	0.51
CaO	0.16	0.14	2.33	1.85	0.58	0.55
K <sub>2</sub> O	0.29	0.33	3.46	3.85	5.67	5.77
Na <sub>2</sub> O	0.14	0.20	3.62	3.65	2.81	2.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.04	0.07	0.09	0.08	0.09
П. п. п	0.30	4.10	0.69	1.35	0.56	1.01
Сумма	99.91	99.93	99.36	99.65	99.72	99.81
Li	21.73	<b>194</b>	98	13.8	20	22
Be	0.44	3.3	4.0	1.82	0.47	0.72
Sc	1.1	6.3	14.0	5.9	3.5	5.1
V	3.85	34	77	23	3.5	6.6
Cr	71	64.5	115	20	75	50
Co	1.29	8.2	13.1	4.2	1.74	2.8
Ni	8.04	41.5	36	10.1	6.8	5.9
Cu	<b>11.4</b>	7.7	7.4	6.1	17.3	20
Ga	2.9	18.8	26	18.9	20	18.0
Rb	17.7	21.6	303	112	255	243
Sr	3.08	11.4	192	264	60	120
Y	7.3	40.5	27	33	21	27
Zr	58.7	190	179	273	96	141
Nb	3.03	14.3	26	10.8	18.7	13.2
Mo	<b>4.15</b>	1.44	1.53	0.62	5.40	2.10
Sn	2.03	8.7	4.9	2.0	1.91	2.1
Sb	0.44	2.03	0.10	3.5	0.29	0.28
Cs	0.81	1.29	9.0	2.5	2.3	1.62
Ba	13.5	18.3	534	869	255	254
La	7.5	48.7	47	53	22	29
Ce	15	96	92	102	48	64
Pr	1.74	11.8	10.7	11.0	6.0	7.9
Nd	6.29	42.0	39	36	24	29
Sm	1.28	8.2	7.2	6.3	6.6	7.6
Eu	0.17	1.10	1.28	1.17	0.40	0.42
Gd	1.21	7.4	5.8	6.7	6.7	7.0
Tb	0.20	1.2	0.87	0.87	0.96	1.09
Dy	1.2	7.2	5.0	5.5	5.2	5.5
Ho	0.25	1.50	0.97	1.12	0.81	0.87
Er	0.72	4.7	2.8	3.2	1.97	2.1
Tm	0.11	0.60	0.40	0.45	0.26	0.28
Yb	0.69	3.80	2.60	2.90	1.53	1.62
Lu	0.10	0.24	0.39	0.43	0.20	0.22
Hf	1.65	5.0	4.4	4.9	2.6	4.6
W	0.7	1.56	1.61	2.8	0.52	0.27
Tl	0.12	0.14	1.91	0.52	1.50	1.26
Pb	3.0	7.6	19.0	16.49	43	52
Th	3.7	18.6	16.6	8.5	21	27
U	1.03	5.7	4.4	2.2	9.1	6.7
Ta	0.32	Не опр.	Не опр.	0.89	0.92	0.67
(La/Yb) <sub>n</sub>	8.5	14	12.6	10.4	9.6	12
Eu/Eu*	0.38	0.44	0.57	0.56	0.19	0.17

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены аномальные значения.

Note. Abnormal values are highlighted in bold.



**Рис. 7.** Нормированные по хондриту (Nakamura, 1974) графики распределения РЗЭ во вторичных кварцитах (а, б) и железоглиноземистых метасоматитах (в, г).

а – жирным выделены образцы из кварцевых жил, в – пунктирно выделена пр. БТТ31/1 – предполагаемая исходная порода (сланец) для вторичных кварцитов.

**Fig. 7.** Chondrite-normalized graphs of REE distribution in secondary quartzites (а, б) and iron-alumina metasomatites (в, г).

а – samples from quartz veins are shown in bold; в – dotted line shows sample БТТ31/1 – the supposed source rock for secondary quartzites.

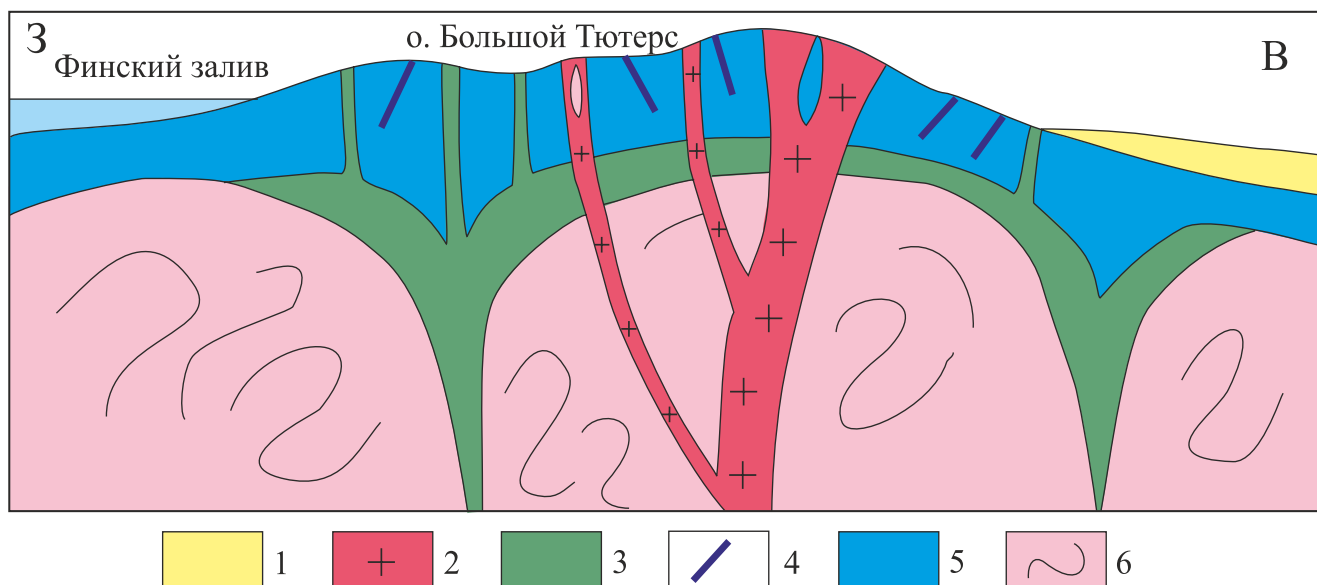
тя и несколько выше, чем в кварцитах, что указывает на иной механизм концентрирования лития, чем в пегматитовом процессе. Глиноземистые метасоматиты, по сравнению с кварцитами, обогащены ванадием, кобальтом, никелем, т. е. элементами группы железа, что объяснимо наличием в породе магнетита и ильменита.

Поражает, что в кварцитах и метасоматитах имеются достаточно большие концентрации цезия на фоне низких содержаний натрия и калия, что, вероятно, связано с его поступлением совместно с литием, так как известно, что цезий и литий совместно концентрируются на заключительных этапах эволюции магматических систем.

Единственный ксенолит сланца (пр. БТТ31/1) также обогащен литием (98 г/т) сверх извест-

ных концентраций в аналогичном образце сланца с о-ва Гогланд (пр. ГТ4 – 14 г/т) (см. табл. 8). Судя по геологической ситуации, ксенолит сланца (пр. БТТ31/1) изначально находился под толщей вторичных кварцитов, на пути миграции рудоконтролирующих флюидов (рис. 8), и, соответственно, мог быть обогащен литием и цезием.

Считается, что образование вторичных кварцитов происходит по завершении магматической активности, на ранней предрудной стадии гидротермального процесса (Наковник, 1968). Сами вторичные кварциты не несут рудной минерализации, чаще являются экраном, но они служат индикаторами оруденения на глубине. Единственные микроэлементы, которых в изученных кварцитах больше, чем в исходных сланцах и железоглиноземистых метасоматитах, – это цезий и литий.



**Рис. 8.** Концептуальная схема строения проявления вторичных кварцитов на о-ве Б. Тютерс (разрез).

Идея о глубинном строении залежи взята из работы (Мишин, Бердников, 2010). 1 – четвертичные отложения; 2 – граниты (1.83 млрд лет); 3 – железоглиноземистые метасоматиты; 4 – кварцевые жилы; 5 – вторичные кварциты; 6 – свекофеннский комплекс (1.90–1.83 млрд лет): сланцы, гнейсы, амфиболиты, мигматиты.

**Fig. 8.** Conceptual scheme of the structure of the secondary quartzite occurrence on B. Tyuters Island (section), the idea of the deep structure of the deposit is taken from (Mishin, Berdnikov, 2010).

1 – Quaternary sediments; 2 – granites (1.83 Ga); 3 – iron-alumina metasomatites; 4 – quartz veins; 5 – secondary quartzites; 6 – Swecofennian complex (1.90–1.83 Ga): schists, gneisses, amphibolites, migmatites.

глиноземистых метасоматитах, – это медь и молибден (см. табл. 8).

Полевые исследования и изучение шлифов показывают, что в породах наблюдается наследование видового состава минералов железоглиноземистых метасоматитов от вторичных кварцитов. При этом реликтов исходных пород в кварцитах почти нет. Изредка на выветрелой поверхности видны полосы или шпильки, напоминающие мигматитовую полосчатость, но в шлифах только иногда отмечаются реликтовые плагиоклазы. Учитывая, что сами вторичные кварциты – ярко выраженные метасоматиты, образованные под влиянием кислотного флюида, можно говорить о двух эпизодах флюидной активности. Первый – это кислотное выщелачивание и окварцевание исходных кислых пород типа гнейсов, сланцев или гранитоидов с выносом почти всех петрогенных и редких элементов, второй – волна железоглиноземистого метасоматоза, при котором и происходит литиевое обогащение.

С высокотемпературными вторичными кварцитами ассоциируют медно-молибден-порфировые месторождения, в которых концентрации рудных элементов обусловлены флюидной деятельностью кислых субвулканов (Мишин, Бердников, 2010). И именно этими элементами относительно

обогащены исследуемые породы. Если предположение о том, что Южно-Финляндская складчатая зона в раннем протерозое имела структурно-вещественные признаки островодужной системы, верно, то появление вторичных кварцитов, обогащение литием и повышенные медно-молибденовые концентрации – все это укладывается в металлогеническую схему для подобных геоструктурных областей фанерозойского возраста (Медно-порфировые месторождения, 2001).

Можно согласиться с тем, что формирование массивов вторичных кварцитов характерно для орогенной стадии развития подвижных поясов, которые на предыдущем этапе прошли островодужную стадию развития, либо для этапов тектономагматической активизации консолидированных складчатых областей (Черкасов, 2016). Такая же геодинамическая ситуация характерна и для формирования Li-содержащих пегматитов. При этом зоны накопления лития в сalaraх (соляных озерах) приурочены к современным или палеовулканическим дугам, сформировавшимся при субдукции океанической литосферы под окраину континента. Причем в обоих случаях (пегматиты и салары) концентрирование лития в конечных рудных объектах происходило в ходе нескольких этапов, при

которых в породах происходило последовательное обогащение литием (Koortmans et al., 2024; Романюк, Ткачев, 2010). Таким образом, геодинамический сценарий формирования вторичных кварцитов близок к структурным преобразованиям при литиевом обогащении пород. Поэтому изученные железоглиноземистые метасоматиты могут отвечать одному (промежуточному) из этапов обогащения литием.

## ВЫВОДЫ

Исследованные образования о-ва Б. Тютерс: кварциты и железоглиноземистые метасоматиты, по своему составу, наличию индикативных минералов, химическому составу могут быть отнесены к формации вторичных кварцитов, выделенных на хорошо изученных объектах палеозойд Казахстана и альпид Тихоокеанского пояса. Они образовались в интервале 1890 (самый молодой исходный возраст циркона) –  $(1825 \pm 12)$  (рвущие их граниты) млн лет назад. Зерна циркона с датировками 1830 млн лет вряд ли отвечают времени формирования вторичных кварцитов, так как этот возраст близок времени формирования рвущих гранитов, в которых кварциты слагают ксенолиты.

Появление силлиманита мы связываем со спецификой формирования вторичных кварцитов в раннем докембрии. Подобно корунду из вторичных кварцитов фанерозойского возраста, изученный силлиманит не образуется под влиянием регионального метаморфизма (нет следов замещения ранних ассоциаций), а кристаллизуется непосредственно из флюида. Вторичные кварциты со средним содержанием  $\text{SiO}_2$  около 93 мас. % истощены всеми элементами, единственным исключением являются большие концентрации Си и Мо по сравнению с исходными гнейсами и железоглиноземистыми метасоматитами, которые, в свою очередь, аномально обогащены литием.

Аномальные содержания лития в железоглиноземистых метасоматитах указывают на принципиально новый тренд концентрирования этого элемента в породах земной коры.

Накопление меди и молибдена в кварцитах и лития в железоглиноземистых метасоматитах позволяет предполагать наличие нового типа оруденения в этих образованиях, что также может быть индикатором островодужной геодинамической ситуации, естественно, с учетом раннедокембрийской специфики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виноградов А.П. (1962) Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия*, (7), 555-565.
- Гавриленко В.В., Сахоненко В.В. (1986) Основы геохимии редких литофильных металлов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 172 с.
- Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. (1964) В 3 т. (Под ред. К.А. Власова). Т. 1. М.: Наука, 687 с.
- Загорский В.Е., Владимиров А.Г., Макагон В.М. и др. (2014) Крупные поля сподуменовых пегматитов в обстановках рифтогенеза и постколлизийных сдвигово-раздвиговых деформаций континентальной литосферы. *Геология и геофизика*, (2), 237-251.
- Кокс К.Г., Белл Дж. Д., Панкхерст Р. Дж. (1982) Интерпретация изверженных горных пород. М.: Недра, 414 с.
- Красоткина А.О., Скублов С.Г., Кузнецов А.Б., Макеев А.Б., Астафьев Б.Ю., Воинова О.А. (2020) Первые данные о возрасте (U-Pb, Shrimp-II) и составе циркона из уникального Ярегского нефтетитанового месторождения (Южный Тиман). *Докл. АН. Науки о Земле*, **495**(2), 9-17. DOI: 10.31857/S2686739720120063
- Кузнецов Н.Б., Балусев А.С., Терехов Е.Н., Колодяжный С.Ю., Пржиялговский Е.С., Романюк Т.В., Дубенский А.С., Шешуков В.С., Ляпунов С.М., Баянова Т.Б., Серов П.А. (2021) О времени формирования Кандакшского и Керещского грабенов палеорифтовой системы Белого моря в свете новых данных изотопной геохронологии. *Геодинамика и тектонофизика*. **12**(3), 570-607. <https://doi.org/10.5800/GT-2021-12-3-0540>
- Лютюев В.П., Терехов Е.Н., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю. (2016а) Первые данные о составе и спектроскопии кварцсодержащих пород острова Большой Тютерс. *Изв. вузов, сер. Геология и разведка*, (3), 19-27.
- Лютюев В.П., Терехов Е.Н., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю., Головатая О.С. (2016б) Кварц острова Большой Тютерс: спектроскопические исследования. *Минералогия техногенеза*, (18), 88-108.
- Макеев А.Б., Борисовский С.Е. Красоткина А.О. (2020) Химический состав и возраст монацита и куларита из титановых руд Пижемского и Ярегского месторождений (Средний и Южный Тиман). *Георесурсы*, **22**(1) 6 22-31. DOI: 10.18599/grs.2020.1.22-31
- Медно-порфировые месторождения. (2001) (А.И. Кривцов, В.С. Звездов, И.Ф. Мигачев, О.В. Минина). М.: ЦНИГРИ, 232 с.
- Мишн М.В. (2018) Геодинамическая интерпретация объемной модели глубинного строения Свекофеннского аккреционного орогена. *Тр. КарНЦ РАН*, (2), 62-76. <https://doi.org/10.17076/geo698>
- Мишин Л.Ф., Бердников Н.В. (2010) Индикаторная роль высокоглиноземистых вторичных кварцитов при поисках рудных месторождений. *Руды и металлы*, (3), 14-24.
- Морозов Ю.А., Терехов Е.Н., Матвеев М.А., Окина О.И. (2022а) Геохимические метки совместной структурно-вещественной эволюции чехла и фундамента (свекофенниды Северного Приладожья, Россия). *Геодинамика и тектонофизика*, **13**(3). <http://dx.doi.org/10.5800/gt-2022-13-3-0636>
- Морозов Ю.А., Матвеев М.А., Романюк Т.В., Смольская А.И., Терехов Е.Н., Баянова Т.Б. (2022б) U-Pb датирование силлоподобных (пластинчатых) тел раннекинематической серии габбро-диоритов-гранодиоритов в покровно-складчатом ансамбле свекофеннид Приладожья. *Докл. АН. Науки о Земле*,

- 507(1), 13-22. DOI: 10.31857/S2686739722601260
- Морозова Л.Н. (2018) Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоземельному составу (Кольский полуостров). *Литосфера*, **18**, (1), 82-98.
- Мыскова Т.А., Милькевич Р.И., Львов П.А. (2012) U-Pb геохронология (SHRIMP-II) цирконов из метаосадков ладожской серии (Северное Приладожье, Балтийский щит). *Стратиграфия. Геол. корреляция*, **20**(2), 55-67.
- Наковник Н.И. (1968) Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. М.: Недра, 335 с.
- ОСТ 41-08-212-04 "Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов". (2006) М.: РИС. ВИМС, 24 с.
- Поленов Ю.А., Огородников В.И., Савичев А.Н. (2013) Редкоземельные элементы в кварц-жильных образованиях Урала и их индикативная роль. *Литосфера*, (2), 105-119.
- Романюк Т.В., Ткачев А.В. (2010) Геодинамический сценарий формирования крупнейших мировых миоцен-четвертичных бор-литиеносных провинций. М.: Светоч Плюс, 304 с.
- Рябова Е.А., Рябова А.А., Малее Д.Ю., Мишин Л.Ф. (2012) Индикаторная роль вторичных кварцитов при поисках рудных месторождений. *Научно-техническое и экономическое сотрудничество стран АТР в XXI веке*. Т. 1, 166-171.
- Скублов С.Г., Терехов Е.Н., Кузнецов Н.Б., Макеев А.Б., Салимгареева Л.И. (2024) U-Pb (SHRIMP-II) возраст циркона из гранитов о-ва Большой Тютерс (Финский залив, Россия) и проблема интерпретации нижнего пересечения дискордии. *Докл. АН. Науки о Земле*, **517**(1), 1165-1176. DOI: 10.1134/S1028334X24601573
- Тейлор С.Р., Мак-Леннан. (1988) Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 384 с.
- Терехов Е.Н., Кузнецов Н.Б., Романюк Т.В., Матвеев М.А., Макеев А.Б., Новикова А.С., Гущина М.Ю., Дубенский А.С., Шешуков В.С., Юрманов А.А. (2024) U-Pb возраст циркона из палеопротерозойских вторичных кварцитов о. Большой Тютерс и песчаного матрикса конгломератов раннерифейской хогландской серии о. Гогланд (Финский залив): особенности предрифейского перерыва в осадконакоплении на северо-востоке Восточно-Европейской платформы. *Геодинамика и тектонофизика*, **15**, (4), Статья 0766. doi:10.5800/GT-2024-15-4-0766.
- Терехов Е.Н., Макеев А.Б., Прокофьев В.Ю., Щербакова Т.Ф., Балувев А.С., Ермолаев Б.В. (2017) О природе вторичных кварцитов острова Большой Тютерс (Финский залив, Россия). *Литосфера*, **17**(6), 97-115.
- Терехов Е.Н., Макеев А.Б., Скублов С.Г., Окина О.И., Максимова Ю.А. (2023). Кварцевые порфиры внешних островов Финского залива – вулканические комагматы гранитов рапакиви. *Вулканология и сейсмология*, (6), 101-121. DOI: 10.31857/S020303062370030X
- Терехов Е.Н., Щербакова Т.Ф. (2006) К вопросу о происхождении положительной Eu аномалии в кислых породах восточной части Балтийского щита. *Геохимия*, (5), 483- 500.
- Черкасов Г.Н. (2016) Золото в массивах вторичных кварцитов западной части Алтае-Саянской складчатой области и перспективы поисков в ней крупно-объемных золоторудных месторождений. *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири – Geology and mineral resources of Siberia*, **4**(28), 53-62.
- Щербакова Т.Ф., Терехов Е.Н. (2019) Геохимия силлиманит-магнетит-каолинитовых метасоматитов острова Большой Тютерс (Финский залив, Россия). *Геохимия*, (6), 605-617.
- Cagnard F., Gapais D., Barbey P. (2007) Collision tectonics involving juvenile crust: The example of the southern Finnish Svecofennides. *Precamb. Res.*, **154**, 125-141.
- Elhlou S., Belousova E.A., Griffin W.L., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. (2006) Trace element and isotopic composition of GJ-red zircon standard by laser ablation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(18), A158.
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. (2008) GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS. *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. (Ed. P.J. Sylvester) (Mineral. Assoc. Can. Short Course, **40**), 308-311.
- Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. (2004) The Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to in Situ U-Pb Zircon. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>
- Koopmans L., Martins T., Linnen R., Gardiner N., Breasley C., Palin R., Groat L., Silva D., Robb L. (2024) The formation of lithium-rich pegmatites through multi-stage melting. *Geology*, **52**(1), 7-11. <https://doi.org/10.1130/G51633.1>
- Lahtinen R., Nironen M. (2010) Paleoproterozoic lateritic paleosol-ultra-mature/mature quartzite-meta-arkose successions in southern Fennoscandia – intra-orogenic stage during the Svecofennian orogeny. *Precamb. Res.*, **183**(4), 770-790.
- Nakamura N. (1974) Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 757-775.
- Nironen M., Korja A., Heikkinen P. (2006) A geological interpretation of the upper crust along FIRE 2 and FIRE 2A. *Geol. Surv. Finland, Spec. Paper*, **43**, 77-103.
- Okina O., Lyapunov S., Avdosyeva M., Ermolaev B., Golubchikov V., Gorbunov A., Sheshukov V. (2016) An investigation of the reliability of HF acid mixtures in the bomb digestion of silicate rocks for the determination of trace elements by ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.*, **40**, 583-597. <https://doi.org/10.1111/ggr.12124>
- Sláma J., Košler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A. et al. (2008) Plešovice Zircon – A New Natural Reference Material for U-Pb and Hf Isotopic Microanalysis. *Chem. Geol.*, **249**(1-2), 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.11.005>
- Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Kronz A., Morishita Y. et al. (2004) Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. *Geostand. Geoanal. Res.*, **28**(1), 9-39. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01041.x>

## REFERENCES

- Cagnard F., Gapais D., Barbey P. (2007) Collision tectonics involving juvenile crust: The example of the southern Finnish Svecofennides. *Precamb. Res.*, **154**, 125-141.



- Cherkasov G.N. (2016) Gold in secondary quartzite massifs of the western part of the Altai-Sayan folded region and prospects of prospecting for large-volume gold deposits in it. *Geology and mineral resources of Siberia*, **4**(28), 53-62. (In Russ.)
- Copper porphyry deposits. (2001) (A.I. Krivtsov, V.S. Zvezdov, I.F. Migachev, O.V. Minina). Moscow: TsNIGRI Publ., 232 p. (In Russ.)
- Elhlou S., Belousova E.A., Griffin W.L., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. (2006) Trace element and isotopic composition of GJ-red zircon standard by laser ablation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(18), A158.
- Gavrilenko V.V., Sakhonenok V.V. (1986) Basics of geochemistry of rare lithophilic metals. Leningrad, Izd-vo Leningradskogo un-ta, 172 p. (In Russ.)
- Geochemistry, mineralogy and genetic types of rare element deposits. (1964) (Ed. K.A. Vlasov). In 3 v. V. 1. Moscow, Nauka Publ., 687 p. (In Russ.)
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. (2008) GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS. *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. (Ed. P.J. Sylvester) (Mineral. Assoc. Can. Short Course, **40**), 308-311.
- Jackson S.E., Pearson N.J., Griffin W.L., Belousova E.A. (2004) The Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry to in Situ U-Pb Zircon. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.017>
- Koks K.G., Bell J.D., Pankkherst R.J. (1982) Interpretation of eruptive rocks. Moscow, Nedra Publ., 414 p. (In Russ.)
- Koopmans L., Martins T., Linnen R., Gardiner N., Breasley C., Palin R., Groat L., Silva D., Robb L. (2024) The formation of lithium-rich pegmatites through multi-stage melting. *Geology*, **52**(1), 7-11. <https://doi.org/10.1130/G51633.1>
- Krasotkina A.O., Skublov S.G., Kuznetsov A.B., Makeyev A.B., Astafiev B.Y., Voinova O.A. (2020) First data on the age (U-Pb, Shrimp-II) and composition of zircon from the unique Yaregsky petrotitanium deposit (South Timan). *Dokl. Akad. Nauk. Nauki o Zemle*, **495**(2), 9-17. (In Russ.) DOI: 10.31857/S2686739720120063
- Kuznetsov N.B., Baluev A.S., Terekhov E.N., Kolodyazhny S.Y., Przhivalgovsky E.S., Romaniuk T.V., Dubensky A.S., Sheshukov V.S., Lyapunov S.M., Bayanova T.B., Serov, P.A. (2021) On the timing of formation of the Kandalaksha and Keretsky grabens of the White Sea paleorift system in the light of new data of isotope geochronology. *Geodynam. Tectonophys*, **12**(3), 570-607. <https://doi.org/10.5800/GT-2021-12-3-0540>
- Lahtinen R., Nironen M. (2010) Paleoproterozoic lateritic paleosol-ultra-mature/mature quartzite-meta-arkose successions in southern Fennoscandia – intra-orogenic stage during the Svecofennian orogeny. *Precamb. Res.*, **183**, (4), 770-790.
- Lyutov V.P., Terekhov E.N., Makeyev A.B., Lysyuk A.Yu. (2016a) First data on the composition and spectroscopy of quartz-bearing rocks of Bolshoi Tyuters Island. *Izv. Vuzov, ser. Geologia i Razvedka*, (3), 19-27. (In Russ.)
- Lyutov V. P., Terekhov E.N., Makeyev A.B., Lysyuk A.Y., Golovataya O.S. (2016b) Quartz of Bolshoi Tyuters Island: spectroscopic studies. *Mineralogia Tekhnogeneza*, (18), 88-108. (In Russ.)
- Makeyev A.B., Borisovskii S.E., Krasotkina A.O. (2020) Chemical composition and age of monazite and kulanite from titanium ores of Pizhemskeye and Yaregskoye deposits (Middle and South Timan). *Georesursy*, **22**(1), 22-31. (In Russ.) DOI: 10.18599/grs.2020.1.22-31
- Mintz M.V. (2018) Geodynamic interpretation of a volumetric model of the depth structure of the Svecofennian accretionary orogen. *Trudy KarNTs RAN*, (2), 62-76. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo698>
- Mishin L.F., Berdnikov N.V. (2010) Indicator role of high alumina secondary quartzites in the search for ore deposits. *Rudy i Metally*, (3), 14-24. (In Russ.)
- Morozov Yu.A., Matveev M.A., Romaniuk T.V., Smul'skaya A.I., Terekhov E.N., Bayanova T.B. (2022a) U-Pb dating of sill-like (lamellar) bodies of the early kinematic gabbrodiorite-granodiorite series in the cover-folding ensemble of the Secaucofennides of the Ladoga region. *Dokl. AN. Nayki o Zemle*, **507**(1), 13-22. (In Russ.) DOI: 10.31857/S2686739722601260
- Morozov Yu.A., Terekhov E.N., Matveev M.A., Okina O.I. (2022b) Geochemical markers of joint structural and material evolution of the cover and basement (Svecofennides of the Northern Ladoga region, Russia). *Geodynam. Tectonophys*, **13**(3). (In Russ.)
- Morozova L.N. (2018) Kolmozerskoye lithium deposit of rare-metal pegmatites: new data on rare-element composition (Kola Peninsula). *Lithosphere (Russia)*, **18**(1), 82-98. (In Russ.)
- Myskova T.A., Mil'kevich R.I., L'vov P.A. (2012) U-Pb geochronology (SHRIMP-II) of zircons from meta-sediments of the Ladoga series (Northern Ladoga, Baltic Shield). *Stratigrafiya. Geol. Korrelyatsiya*, **20**(2), 55-67. (In Russ.)
- Nakovnik N.I. (1968) Secondary quartzites of the USSR and related mineral deposits. Moscow, Nedra Publ., 335 p. (In Russ.)
- Nironen M., Korja A., Heikkinen P. (2006) A geological interpretation of the upper crust along FIRE 2 and FIRE 2A. *Geol. Surv. Finland, Spec. Paper*, **43**, 77-103.
- Okina O., Lyapunov S., Avdosiyeva M., Ermolaev B., Golubchikov V., Gorbunov A., Sheshukov V. (2016). An investigation of the reliability of HF acid mixtures in the bomb digestion of silicate rocks for the determination of trace elements by ICP-MS. *Geostand. Geoanal. Res.*, **40**, 583-597. <https://doi.org/10.1111/ggr.12124>
- OST 41-08-212-04 "Standards of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classification of methods of laboratory analysis by accuracy of results". 2006. Moscow, RIS. VIMS Publ., 24 p. (In Russ.)
- Polenov Yu.A., Ogorodnikov V.I., Savichev A.N. (2013) Rare earth elements in quartz vein formations of the Urals and their indicative role. *Lithosphere (Russia)*, (2), 105-119. (In Russ.)
- Romanyuk T.V., Tkachev A.V. (2010) Geodynamic scenario of the formation of the world's largest Miocene-Quaternary boron-lithium provinces. Moscow, Svetoch Plus Publ., 304 p. (In Russ.)
- Ryabova E.A., Ryabova A.A., Malee D.Yu., Mishin L.F. (2012) Indicator role of secondary quartzites in the search for ore deposits. *Scientific, Technical, and Economic Cooperation between the APR Countries in the 21st Century*. V. 1, 166-171. (In Russ.)
- Shcherbakova T.F., Terekhov E.N. (2019) Geochemistry of sillimanite-magnetite-kaolinite metasomatites from Bolshoi Tyuters Island (Gulf of Finland, Russia). *Geokhimiya*, (6), 605-617. (In Russ.)

- Skublov S.G., Terekhov E.N., Kuznetsov N.B., Makeyev A.B., Salimgaraeva L.I. (2024) U-Pb (SHRIMP-II) age of zircon from granites of Bolshoy Tyuters Island (Gulf of Finland, Russia) and the problem of interpretation of the lower discordia intersection. *Dokl. Akad. Nauk. Nauki o Zemle*, **517**(1), 1165-1176. (In Russ.) DOI: 10.1134/S1028334X24601573
- Sláma J., Košler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A. et al. (2008) Plešovice Zircon – A New Natural Reference Material for U-Pb and Hf Isotopic Microanalysis. *Chem. Geol.*, **249**, (1-2), 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.11.005>
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne. 312 p.
- Terekhov E.N., Kuznetsov N.B., Romanyuk T.V., Matveev M.A., Makeyev A.B., Novikova A.S., Gushchina M.Y., Dubenskii A.S., Sheshukov V.S., Yurmanov A.A. (2024) U-PB age of zircon from Paleoproterozoic secondary quartzites of Bolshoi Tyuters Island and sandy matrix of conglomerates of the Early Rheanian Khogland series of Khogland Island. Bolshoi Tyuters Island and sandy matrix of conglomerates of the Early Rheanian Khogland series of Gogland Island (Gulf of Finland): peculiarities of the PreRiphean hiatus in sedimentation in the northeast of the East European Platform. *Geodynam. Tectonophys.*, **15**(4), Article 0766. (In Russ.) doi:10.5800/GT-2024-15-4-0766
- Terekhov E.N., Makeyev A.B., Prokof'ev V.Y., Shcherbakova T.F., Baluev A.S., Ermolaev B.V. (2017) On the nature of secondary quartzites of Bolshoy Tyuters Island (Gulf of Finland, Russia). *Lithosphere (Russia)*, **17**(6), 97-115. (In Russ.)
- Terekhov E.N., Makeyev A.B., Skublov S.G., Okina O.I., Maksimova Y.A. (2023) Quartz porphyries of the outer islands of the Gulf of Finland – volcanic komagmata of Rapakivi granites. *Vulkanologiya i Seismologiya*, (6), 101-121. (In Russ.) DOI: 10.31857/S020303062370030X
- Terekhov E.N., Shcherbakova T.F. (2006) On the origin of the positive Eu anomaly in acidic rocks of the eastern part of the Baltic Shield. *Geokhimiya*, (5), 483-500. (In Russ.)
- Vinogradov A.P. (1962) Average contents of chemical elements in the main types of eruptive rocks of the Earth's crust. *Geokhimiya*, (7), 555-565. (In Russ.)
- Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Kronz A., Morishita Y. et al. (2004) Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. *Geostand. Geoanal. Res.*, **28**(1), 9-39. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01041.x>
- Zagorskii V.E., Vladimirov A.G., Makagon V.M. et al. (2014) Large fields of spodumene pegmatites in settings of riftogenesis and post-collisional strike-slip deformation of continental lithosphere. *Geologiya i Geofizika*, (2), 237-251. (In Russ.)

## Минералы платиновой группы первичной ассоциации в россыпи р. Большой Сап (Средний Урал) и проблема индикаторного значения осмий-рутениевого тренда составов природных Os-Ir-Ru сплавов

В. В. Мурзин, К. Н. Малич, А. Ю. Кисин

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,  
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: murzin@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024 г., принята к печати 06.02.2025 г.

**Объект исследования.** Первичные минералы платиновой группы из золотоносной россыпи р. Большой Сап (Средний Урал) в южном обрамлении Первомайского офиолитового массива. **Методы.** Для изучения химического состава минералов применена сканирующая электронная микроскопия (JEOL-JSM6390LV) и рентгено-спектральный микроанализ (Cameca SX 100). Изотопный состав серы зерен лаурифта и эрликманита определен с помощью лазерной фемтосекундной системы абляции (NWR Femtosecond UC with laser Pharos 2mJ-200-PPam and harmonics module HE-4Ni-A) и масс-спектрометрического анализа (MAT-253 Thermo Fisher Scientific). **Результаты.** Выявлен широкий видовой состав первичных минералов платиновой группы, представленных самородными минералами систем Os-Ir-Ru (осмий, иридий, рутений, рутениридосмин) и Pt-Fe (по стехиометрии близкие к составу изоферроплатины), а также Ru-Os сульфидами (лаурифт, эрликманит). Зерна иридия содержат ламели изоферроплатины, являющиеся продуктом распада твердого раствора, а также включения купроиридита, Ru-содержащего пентландита, кашинита, толовкита. Включения в изоферроплатине представлены бреггитом, сульфидами родия и палладия (Pd-Rh-S), Pd-содержащим (5.78 мас. % Pd) самородным золотом. Вариации состава гексагональных природных Os-Ir-Ru сплавов отражают наличие трех трендов – рутениевого, осмий-иридиевого и осмий-рутениевого. Значения изотопного состава серы зерен лаурифта и эрликманита  $((1.0–2.5) \pm 0.2\%)$  указывают на субхондритовый источник серы, отражающий незначительный вклад коровой серы в результате процессов мантийно-корового взаимодействия. Проведен анализ распространенности первичных минералов платиновой группы в россыпях из различных платиноносных зон Среднего Урала. В западной Серовско-Невьянской зоне распространены Os-Ir-Ru сплавы осмий-иридиевого и рутениевого трендов, а также Pt-Fe минералы серии тетраферроплатина PtFe – туламинит  $PtFe_{0.5}Cu_{0.5}$  – ферроникельплатина  $PtFe_{0.5}Ni_{0.5}$ . Os-Ir-Ru сплавы осмий-рутениевого тренда установлены только в восточных Салдинско-Сысертской и Алапаевской зонах. Os-Ir-Ru сплавы рутениевого и осмий-иридиевого трендов, самородный иридий и изоферроплатина распространены повсеместно. **Выводы.** Широкий видовой состав первичных минералов платиновой группы в россыпи обусловлен полигенной природой хромититов, проявленной в офиолитовых массивах Среднего Урала. Наиболее высокотемпературные Os-Ir-Ru сплавы осмий-иридиевого тренда, а также Os-Ru сульфиды связаны с латераль-секреционными хромититами в дунит-гарцбургитовом комплексе. Метасоматические и реакционно-метасоматические хромититы в дунит-верлит-клинопироксенитовом комплексе являются коренными источниками природных Os-Ir сплавов осмий-иридиевого тренда и Pt-Fe сплавов. Наиболее вероятной причиной возникновения осмий-рутениевого тренда химического состава природных гексагональных Os-Ir-Ru сплавов служит перекристаллизация первичных высокотемпературных твердых растворов при метаморфических преобразованиях в более низкотемпературных условиях и смене окислительного режима восстановительным.

**Ключевые слова:** минералы платиновой группы, россыпи, тренды составов Os-Ir-Ru сплавов, изотопный состав серы, р. Большой Сап, Средний Урал

### Источник финансирования

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№ госрегистрации 122022600107-1)

**Для цитирования:** Мурзин В.В., Малич К.Н., Кисин А.Ю. (2025) Минералы платиновой группы первичной ассоциации в россыпи р. Большой Сап (Средний Урал) и проблема индикаторного значения осмий-рутениевого тренда составов природных Os-Ir-Ru сплавов. *Литосфера*, **25**(5), 1142–1160. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1142-1160>. EDN: HZSIQS

**For citation:** Murzin V.V., Malitch K.N., Kissin A.Yu. (2025) Primary platinum-group minerals in the placer of the Bol'shoi Sap River (Middle Urals) and the problem of the indicator value of the osmium-ruthenium trend for the compositions of natural hexagonal Os-Ir-Ru alloys. *Lithosphere (Russia)*, **25**(5), 1142–1160. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1142-1160>. EDN: HZSIQS

## Primary platinum-group minerals in the placer of the Bol'shoi Sap River (Middle Urals) and the problem of the indicator value of the osmium-ruthenium trend for the compositions of natural hexagonal Os-Ir-Ru alloys

Valery V. Murzin, Kreshimir N. Malitch, Alexander Yu. Kissin

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia,  
e-mail: murzin@igg.uran.ru

Received 19.02.2024, accepted 06.02.2025

**Research subject.** Primary platinum-group minerals from the gold placer of the Bolshoi Sap River (Middle Urals) in the southern frame of the Pervomaik ophiolite-type massif. **Methods.** The chemical composition of minerals was studied by scanning electron microscopy (JEOL-JSM6390LV) and electron microprobe analysis (Cameca SX 100). The sulfur isotopic composition of laurite and erlichmanite grains was determined using a laser femtosecond ablation system (NWR Femtosecond UC with laser Pharos 2mJ-200-PPam and harmonics module HE-4Hi-A) attached to a MAT-253 mass spectrometer (Thermo Fisher Scientific). **Results.** A wide species composition of primary platinum-group minerals was revealed, represented by native minerals of the Os-Ir-Ru (osmium, iridium, ruthenium, rutheniridosmine) and Pt-Fe (by stoichiometry close to the composition of isoferroplatinum) systems, as well as Ru-Os sulfides (laurite, erlichmanite). Iridium grains contain isoferroplatinum lamellae, which are a product of solid solution decomposition, as well as the inclusions of cuproiridsite, Ru-bearing pentlandite, kashinite, and tolovkite. Inclusions in isoferroplatinum are represented by braggite, rhodium and palladium sulfides (Pd-Rh-S), and Pd-bearing (5.78 wt % Pd) native gold. Variations in the composition of natural hexagonal Os-Ir-Ru alloys reflect the presence of three trends (i.e., ruthenium, osmium-iridium, and osmium-ruthenium). The sulfur isotopic values of laurite and erlichmanite grains ( $(1.0-2.5) \pm 0.2\%$ ) are consistent with derivation of sulfur from a sub-chondritic source, reflecting a minor contribution of crustal sulfur during mantle-crustal interaction processes. The prevalence of primary platinum-group minerals in placers from various platinum-bearing zones of the Middle Urals was analyzed. In the western Serov-Nevyansk zone, Os-Ir-Ru alloys of osmium-iridium and ruthenium trends are common, as well as Pt-Fe minerals of the tetraferroplatinum series PtFe – tulameenite  $\text{PtFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$  – ferronickelplatinum  $\text{PtFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ . Os-Ir-Ru alloys of the osmium-ruthenium trend were established only in the eastern Salda-Sysert and Alapaevsk zones. Os-Ir-Ru alloys of ruthenium and osmium-iridium trends, native iridium and isoferroplatinum are widespread. **Conclusions.** The wide species composition of primary PGMs in the placer is due to the polygenic nature of chromitites, which is typical of ophiolite massifs in the Middle Urals. The high-temperature Os-Ir-Ru alloys of the ruthenium trend, as well as Os-Ru sulfides, are associated with laterally secreted chromitites in the dunite-harzburgite complex. Metasomatic and reactive metasomatic chromitites in the dunite-verlite-clinopyroxenite complex serve as sources of natural Os-Ir alloys of the osmium-iridium trend and Pt-Fe alloys. The highest temperature Os-Ir-Ru alloys of the ruthenium trend, as well as Os-Ru sulfides, are associated with lateral secretion chromitites in the dunite-harzburgite complex. Metasomatic and reaction-metasomatic chromitites in the dunite-wehrlite-clinopyroxenite complex serve as bedrock sources of natural Os-Ir alloys of the osmium-iridium trend, and Pt-Fe alloys. The most likely reason for the appearance of the osmium-ruthenium trend in the chemical composition of natural hexagonal Os-Ir-Ru alloys is the recrystallization of primary high-temperature solid solutions during metamorphic transformations at lower temperature conditions and the change of the oxidative regime to a reducing regime.

**Keywords:** platinum group minerals, placers, trends in Os-Ir-Ru alloy compositions, sulfur isotope composition, Bolshoi Sap River, Middle Urals

### Funding information

This study was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (state registration No. 122022600107-1)

### Acknowledgements

The authors express their gratitude to A.Zh. Kuznetsov and A.A. Alekseev for providing platinum-group mineral grains for this study.

## ВВЕДЕНИЕ

Традиционно в хромититах офиолитовых базит-гипербазитовых массивов и связанных с ними россыпях выделяются первичные и вторичные ассоциации (парагенезисы) минералов платиновой группы (МПГ) (Prichard, Tarkian, 1988; Yang,

Seccombe, 1993; Malitch et al., 2001; Badanina et al., 2013, 2016; Малич и др., 2016; Zaccarini et al., 2016; Kiseleva, Zhmodik, 2017; Barkov et al., 2018; Kiseleva et al., 2020; Cabri et al., 2022; и др.). К первичным минералам обычно относят Os-Ir-Ru и Pt-Fe сплавы, а также сульфиды ряда лаурит-эрликманит. Вторичные минералы представлены последую-

щими их генерациями, а также многочисленными сульфидами, арсенидами, антимонидами, теллуридами ЭПГ, в составе которых часто присутствуют Cu, Ni и др. (см., например, (Cabri et al., 2022)). Среди вторичных минералов ранее мы предложили выделять “коррозионные” (псевдоморфные), которые замещают зерна первичных МПГ или “наложенные” новообразованные обрастающие эти зерна (Мурзин и др., 1999).

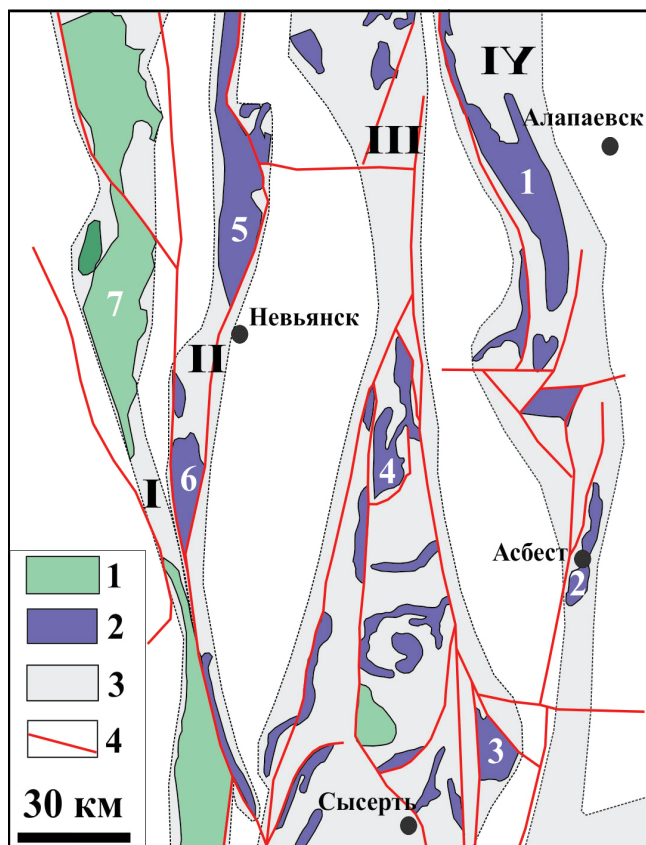
Настоящее исследование направлено на выявление особенностей состава МПГ из золотоносной россыпи р. Б. Сап, в которой МПГ ранее не изучали. Россыпь находится вблизи Первомайского гипербазитового массива в Салдинско-Сысертской платиноносной зоне (рис. 1). Среди МПГ в россыпи р. Б. Сап присутствуют как собственно зерна самородных Os-Ir-Ru и Pt-Fe минералов и Ru-Os сульфидов ряда лаурит-эрликманит, отнесенные к первичным МПГ, так и зональные зерна, сложенные первичными МПГ с оболочками вторичных ассоциаций МПГ коррозионного и наложенного парагенезисов. Вторичные МПГ охарактеризованы нами ранее (Мурзин и др., 2025) и представлены корродирующими первичные МПГ твердыми растворами серии руарсит-осарсит-ирарсит RuAsS-OsAsS-IrAsS, As-лауритом Ru(S,As)<sub>2</sub> (развиты по самородному рутению), As-содержащим эрликманитом Os(S,As)<sub>2</sub>, ирарситом IrAsS (развиты по рутениридосмину), Fe-содержащим иридием (Ir,Os,Fe), толовкитом IrSbS, ирарситом IrAsS (развиты по иридию). Наложенные МПГ представлены Fe-содержащими иридием (Ir,Os,Fe) и осмием (Os,Ir,Fe), Ir-Ni-Fe сплавами, в том числе гарутиитом (Ni, Fe, Ir), Rh-содержащими толовкитом и ирарситом, Ru-содержащим кобальтпентландитом (Ni,Co)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

В данной статье мы ограничились описанием и анализом особенностей химического и изотопного состава МПГ первичной ассоциации, отражающих условия ранней истории формирования благороднометалльной минерализации. Дан анализ условий появления специфического осмий-рутениевого тренда составов природных Os-Ir-Ru сплавов, выделенного нами ранее (Мурзин и др., 2015) и проявленного в россыпи р. Б. Сап.

#### ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ РОССЫПИ ЗОЛОТА р. Б. САП

Река Б. Сап и приуроченные к ней долинные россыпи располагаются в западном обрамлении северной части Первомайского массива, дренируя вмещающие вулканогенно-осадочные породы, в которых заключены многочисленные мелкие линзовидные тела серпентинитов (рис. 2).

По данным И.С. Чашухина с соавторами (2004), Первомайский массив сложен преимущественно апогарцбургитовыми антигоритовыми и хризотил-лизардитовыми серпентинитами, залегаю-

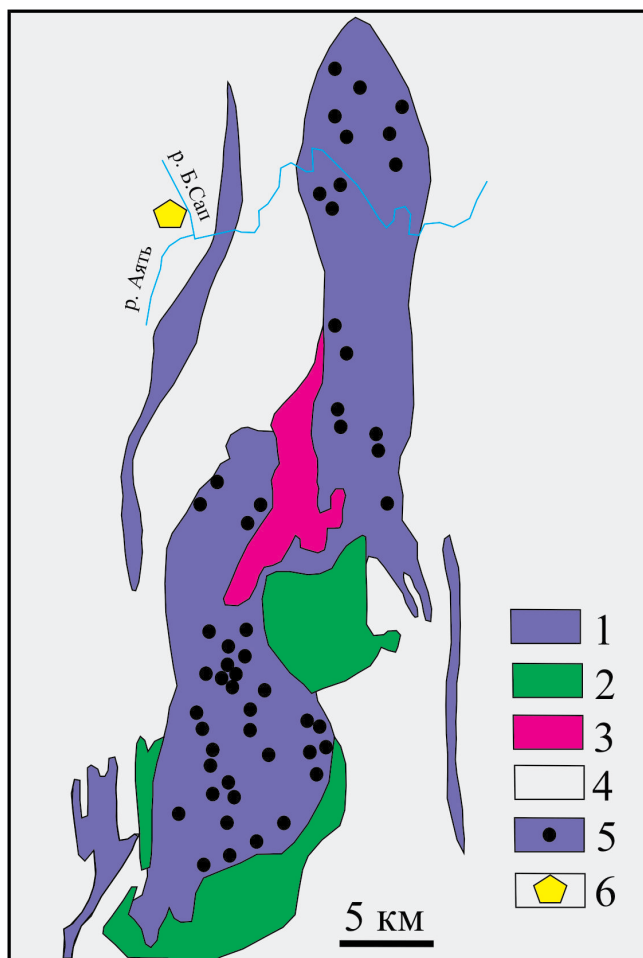


**Рис. 1.** Схема расположения платиноносных базит-гипербазитовых пород Среднего Урала на прогнозно-металлогенической карте платиноносных формаций (Золоев и др., 2001).

1 – дунит-клинопироксенит-габбровая ассоциация (ферроклинопироксенит-габбровый и дунит-клинопироксенит-тылаитовый комплексы Платиноносного пояса Урала), 2 – дунит-гарцбургитовая офиолитовая ассоциация (дунит-гарцбургитовый и краевой дунит-верлит-клинопироксенитовый комплексы), 3 – платиноносные зоны (I – Платиноносного пояса Урала, II – Серовско-Невьянская, III – Салдинско-Сысертская, IV – Алапаевская) и наиболее крупные массивы (1 – Алапаевский, 2 – Баженовский, 3 – Ключевской, 4 – Первомайский, 5 – Верхне-Тагильский, 6 – Верх-Нейвинский, 7 – Нижне-Тагильский), 4 – тектонические нарушения.

**Fig. 1.** Location scheme of platinum-bearing mafic-ultramafic rocks of the Middle Urals in the predictive-metallogenic map of platinum-bearing formations (Zoloev et al., 2001).

1 – dunite-clinopyroxenite-gabbro association (ferro-clinopyroxenite-gabbro and dunite-clinopyroxenite-tylaite complexes of the Platinum Belt of the Urals), 2 – dunite-harzburgite ophiolite association (dunite-harzburgite and marginal dunite-wehrilite-clinopyroxenite complexes), 3 – platinum-bearing zones (I – Platinum Belt of the Urals, II – Serov-Nevyansk, III – Salda-Sysert, IV – Alapaevsk) and the most large massifs (1 – Alapaevsk, 2 – Bazhenovsk, 3 – Klyuchevskoi, 4 – Pervomaisk, 5 – Verkhne-Tagilsk, 6 – Verkh-Neyvinsk, 7 – Nizhne-Tagil'sk), 4 – faults.



**Рис. 2.** Геологическая схема размещения месторождений и рудопроявлений хромитовых руд Первомайского массива, по (Чашухин и др., 2004).

1 – породы дунит-гарцбургитового комплекса и серпентиниты по ним, 2 – габброиды, 3 – гранитоиды, 4 – вулканогенно-осадочные породы окружения массива, 5 – хромитопроявления, 6 – положение россыпи р. Б. Сап.

**Fig. 2.** Geological scheme and location of chromite deposits and ore occurrences of the Pervomaisky massif according to (Chashchukhin et al., 2004).

1 – rocks of the dunite-harzburgite complex and serpentinites formed after them, 2 – gabbroic rocks, 3 – granitoids, 4 – volcanic-sedimentary rocks surrounding the massif, 5 – chromite manifestations, 6 – position of placer deposits of the Bol'shoi Sap River.

щими в вулканогенно-осадочных породах среднепалеозойского возраста (см. рис. 2). В северной части массива среди гарцбургитов развиты дуниты и аподунитовые серпентиниты, которые образуют субмеридионально вытянутые линзовидные тела длиной до 3 км. С юга гипербазиты окружены почти непрерывной полосой габбро, отделенного

от гарцбургитов породами дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса. В среднюю часть массива внедрено тело гранитоидов протяженностью около 15 км, содержащее ксенолиты серпентинитов. Они разделяют поле ультрамафитов на две части – северо-восточную и юго-западную. В массиве известно большое количество небольших месторождений хрома, концентрирующихся в Северном, Центральном и Южном рудных полях (Чашухин и др., 2004).

Цепочка долинных россыпей по р. Б. Сап прослеживается от ее истоков до впадения в р. Аят на протяжении 20 км. Золотоносный пласт сложен песчано-глинистой массой с галькой и валунами порфиров и золотоносного кварца. Россыпи отрабатывались в прошлом столетии, а максимальная степень отработки приурочена к местам развития золотоносных жил. Изучавшиеся зерна МПГ извлечены из золотого концентрата, полученного при отработке техногенной части этой россыпи вблизи с. Аятское (координаты  $57^{\circ}25'30.55''$  с. ш.,  $60^{\circ}39'18.81''$  в. д.). Зерна самородного золота в концентрате имеют различную крупность при преобладании размеров менее 1 мм и характеризуются степенью окатанности от слабой до сильной. Концентрат сложен рудными минералами черного шлиха: магнетитом, хромшпинелидом, ильменитом, самородным золотом и редкими зернами МПГ, циркона, рутила, лейкоксена, киновари.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения химического состава платиноидной минерализации применен комплекс методов ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург), включающий сканирующую электронную микроскопию (JEOL-JSM6390LV) и рентгено-спектральный микроанализ (Cameca SX 100). При проведении количественных анализов использованы следующие рентгеновские спектральные линии и стандартные образцы: OsMa, IrLa, RuLa, RhLa, PtLa, PdLb, NiKa (все чистые металлы), FeKa, CuKa, SKa (халькопирит), AsLa – сплав InAs; проведен учет спектральных наложений линий (RuLa на AsLa; RuLb на RhLa; IrLa на CuKa). Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, сила тока пучка электронов – 20 нА, длительность измерения интенсивности на пике – 10 с, на фоне – по 5 с, диаметр точки анализа – 2 мкм.

Изотопный анализ серы минералов ряда лаурит-эрликманит выполнен в лаборатории стабильных изотопов ЦКП ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток). Препарат для изотопного анализа представляет собой металлическую обойму с запрессованными в эпоксидную смолу девятью зернами лаурита и эрликманита. Анализ выполнен в центральной части каждого зерна. Изотопный состав серы зерен лаурита и эрликманита определен с по-



мощью лазерной фемтосекундной системы абляции (NWR Femtosecond UC with laser Pharos 2mJ-200-PPam and harmonics module HE-4Hi-A) и масс-спектрометрического анализа, детально охарактеризованного в работах (Ignatiev et al., 2018; Velivetskaya et al., 2019). Соотношение изотопов серы измеряли на массах  $127 (^{32}\text{SF}^{5+})$  и  $129 (^{34}\text{SF}^{5+})$  на масс-спектрометре MAT-253 (Thermo Fisher Scientific, Germany). Измерения проведены относительно лабораторного рабочего стандарта, калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3. Результаты измерений  $\delta^{34}\text{S}$  приведены относительно международного стандарта VCDT (Beaudoin et al., 1994) и выражены в промилле (‰). Точность анализов  $\delta^{34}\text{S}$  составила  $\pm 0.2$  ‰ (2 $\sigma$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

К первичным МПГ относятся зерна, принадлежащие к самородным и сульфидным минералам систем Os-Ir-Ru (осмий, иридий, рутений, рутениридосмин, лаурит, эрликманит) и Pt-Fe (по стехиометрии близкими к составу изоферроплатины). Размер зерен первичных МПГ в россыпи редко превышает 1 мм, обычно составляя десятые доли мм. В силу высокой твердости Os-Ir-Ru минералы практически не окатаны и сохраняют все детали микроскульптуры (рис. 3а–д). Напротив, зерна изоферроплатины окатаны в существенной степени. На их поверхности сохранены наиболее грубые отпечатки минералов породы в виде борозд и ямок, а также следы истирания (рис. 3е).

Зерна МПГ представлены преимущественно кристаллическими формами – изометричными, характерными для лаурита и осмия (см. рис. 3а, в), или уплощенными – для рутения и ирийдосмина (см. рис. 3г). Комковидные формы имеют зерна иридия, изоферроплатины, реже рутения. Морфология зерен изоферроплатины изометрично-комковидная или интерстициальная. На поверхности зерен осмия и эрликманита присутствуют ступеньки слоистого роста (см. рис. 3б, в) и отпечатков контактирующих с ними минералов. Срастания различных МПГ единичны (см. рис. 3г).

Химический состав самородных Os-Ir-Ru минералов приведен в табл. 1, в которой показаны наиболее типичные анализы, и на рис. 4а, на котором отражен состав всех проанализированных зерен. Диаграмма составов Os-Ir-Ru минералов показывает, что наиболее распространены зерна гексагональных осмия и рутения, а также кубического иридия. Анализы отдельных зерен находятся в поле рутениридосмина. Резко преобладающее число точек гексагональных сплавов на диаграмме локализуется в поле, относящемся к так называемому рутениевому тренду, т. е. в направлении увеличения содержания рутением Os-Ir сплавов (см.

рис. 4а). Ряд точек составов гексагональных сплавов располагается вдоль оси Os-Ru, аналогично ранее выделенному нами осмий-рутениевому тренду (Мурзин и др., 2015). Точки анализов кубического иридия формируют на диаграмме компактное поле. Постоянно присутствующими примесями в Os-Ir-Ru минералах являются Pt (до 4.8 мас. %) и Rh (до 2.4 мас. %) (см. табл. 1).

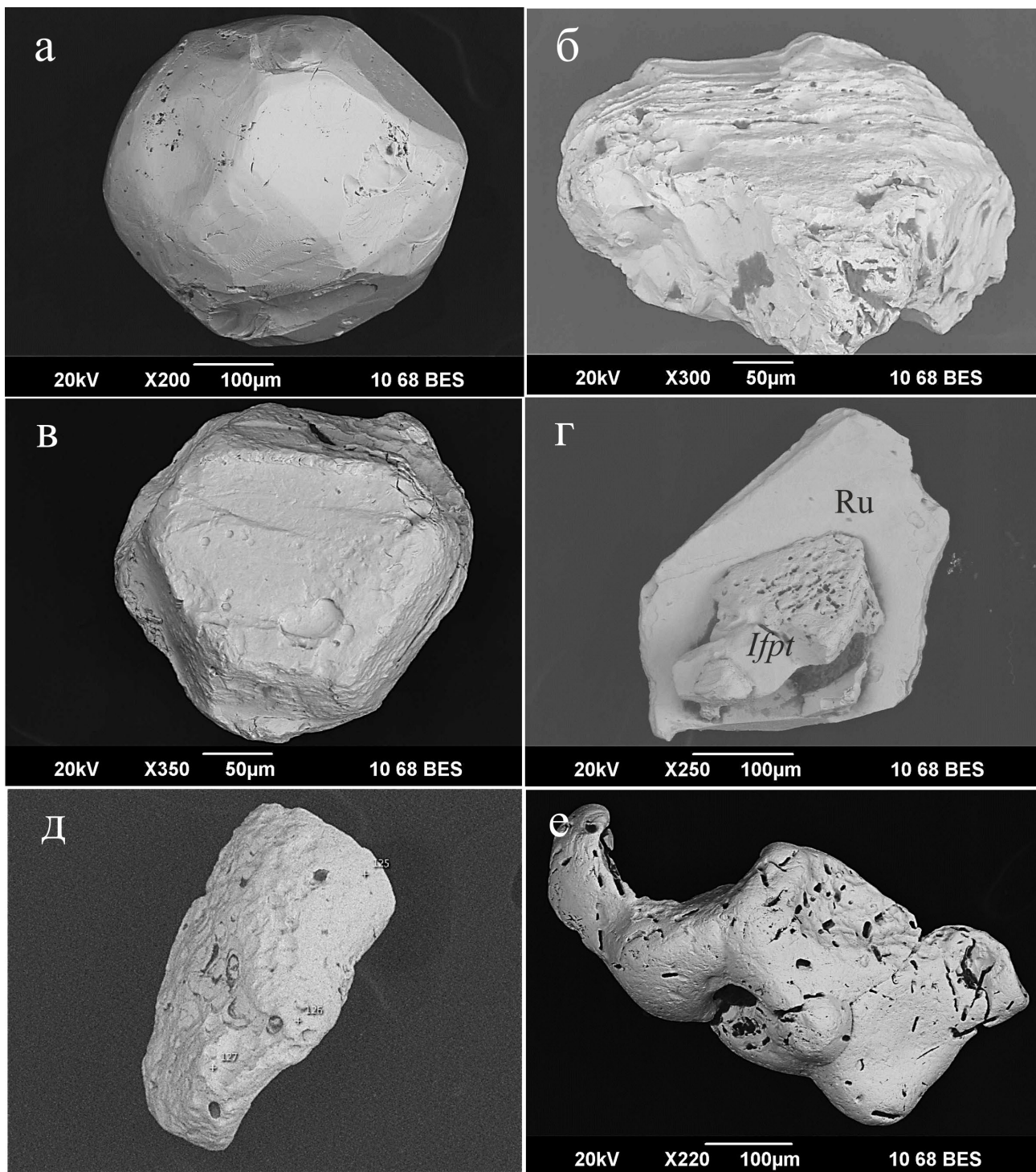
Распределение компонентов в изученных зернах самородных Os-Ir-Ru минералов, как правило, равномерно и лишь в единичных зернах фиксируется их зональное строение. Так, одно из зерен иридия содержит 8.5 мас. % Ru в центральной части, тогда как в краевой – только 1.5 мас. % (содержание осмия соответственно 27.7 и 33.2 мас. %) (рис. 5б). Некоторые зерна иридия содержат ламеллы минерала, отвечающего по составу изоферроплатине и являющегося продуктом распада твердого раствора (см. рис. 5в). В таких зернах, помимо изоферроплатины, встречены угловатые включения купроиридита, толовкита, Ru-содержащего пентландита, кашинита (см. табл. 4, ан. 1–4), а также толовкита (см. рис. 5г).

Os-Ir-Ru сульфиды слагают отдельные зерна (см. рис. 3а, б) или реже находятся в виде включений в иридии и рутениридосмине (см. рис. 5а). Они представлены полным рядом твердых растворов лаурит-эрликманит. При этом лаурит во включениях в зернах иридия и рутениридосмина наиболее богат рутением (см. рис. 4б). Содержание иридия в лауридах и эрликманитах не превышает 10 мас. % (табл. 2). В одном из зерен лаурита зафиксирована зональность, выраженная в присутствии локальной каймы этого же минерала с более высоким содержанием Ru и низким Os по сравнению с центральной частью зерна (см. рис. 5б).

Химический состав Pt-Fe минералов в виде как отдельных зерен, так и включений в иридии по стехиометрии близок к составу изоферроплатины. Основные примесные компоненты изоферроплатины – Pd, Rh, Cu (табл. 3). Минеральные включения в изоферроплатине представлены брэггитом (табл. 4, ан. 5) в срастании с сульфидами родия и палладия (см. рис. 5д), а также Pd-содержащим самородным золотом (см. рис. 5е). Состав самородного золота в срастании с брэггитом соответствует его медисто-палладистой разновидности, мас. %: 85.34 – Au, Ag – 7.01, Pd – 5.78, Cu – 2.01, сумма – 100.14. В некоторых зернах изоферроплатины присутствуют включения боуита (см. табл. 4, ан. 6–8).

## Изотопный состав серы лаурита и эрликманита

Измеренные значения изотопного состава серы Ru-Os сульфидов ряда лаурит-эрликманит приведены в табл. 2. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  для Ru-Os сульфидов варьируются в пределах от 1.0 до 2.5‰ и харак-



**Рис. 3.** Морфология типичных зерен первичной ассоциации.

а – кристалл лаурита, б – зерно эрликманита со ступеньками роста, в – кристалл осмия рутениевого тренда, г – сросток рутения рутениевого тренда с изоферроплатиной (*Ifpt*), д – зерно рутения осмий-рутениевого тренда, е – окатанное зерно изоферроплатины.

**Fig. 3.** Typical morphology of primary PGM grains.

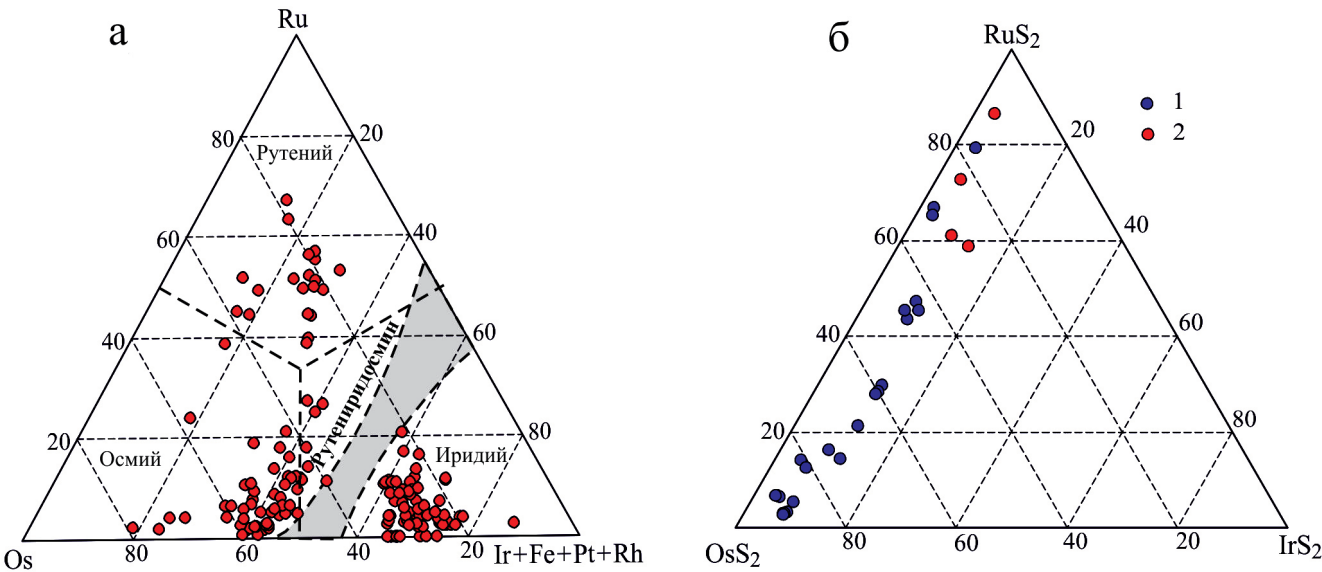
а – laurite crystal, б – erlichmanite grain with growth steps, в – crystal of native osmium from ruthenium trend, г – native ruthenium from ruthenium trend intergrowth with isoferroplatinum (*Ifpt*), д – grain of native ruthenium from ruthenium trend, е – rounded grain of isoferroplatinum.

**Таблица 1.** Химический состав типичных зерен Os-Ir-Ru минералов первичной ассоциации, мас. %  
**Table 1.** Representative analyses of primary Os-Ir-Ru alloys, wt %

№ п. п.	№ зерна	Os	Ir	Ru	Pt	Pd	Rh	Cu	Fe	Ni	Сумма
1	2-1	52.03	41.16	4.70	0.93	Н.п.о.	0.27	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	99.09
2	53	63.73	20.95	14.33	0.50	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	99.51
3	41-1	32.13	28.6	30.24	4.84	Н.п.о.	1.60	0.04	0.41	Н.п.о.	97.86
4	80-1	30.33	26.02	36.06	2.94	Н.п.о.	2.37	Н.п.о.	0.16	Н.п.о.	97.88
5	127	28.05	22.10	48.23	1.00	Н.п.о.	1.10	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	100.48
6	53-1	40.83	40.56	16.93	Н.п.о	0.64	0.28	Н.п.о.	0.70	Н.п.о.	99.94
7	67	41.42	51.05	6.23	Н.п.о.	0.30	0.42	Н.п.о.	0.40	Н.п.о.	99.82
8	22-1	27.29	60.86	4.83	4.80	Н.п.о.	0.70	0.08	Н.п.о.	Н.п.о.	98.56
9	33-3	27.10	65.9	1.52	3.44	Н.п.о.	0.58	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	98.54
10	25-1	31.15	60.0	0.17	6.85	Н.п.о.	0.51	0.04	0.20	Н.п.о.	98.92
11	6-1	5.11	76.53	3.40	9.87	Н.п.о.	1.78	0.11	0.70	0.17	97.67
12	60-2	32.41	58.92	2.80	0.07	Н.п.о.	2.42	Н.п.о.	0.37	0.14	97.13

Примечание. Анализы: 1, 2 – осмий; 3–5 – рутений; 6, 7 – рутениридосмин; 8–12 – иридий, в том числе включение в лаурите (ан. 12). Здесь и в табл. 2–4 курсивом показаны определения в пределах двухсигмовой погрешности. Н. п. о. – содержание элемента ниже порога обнаружения (элемент не обнаружен).

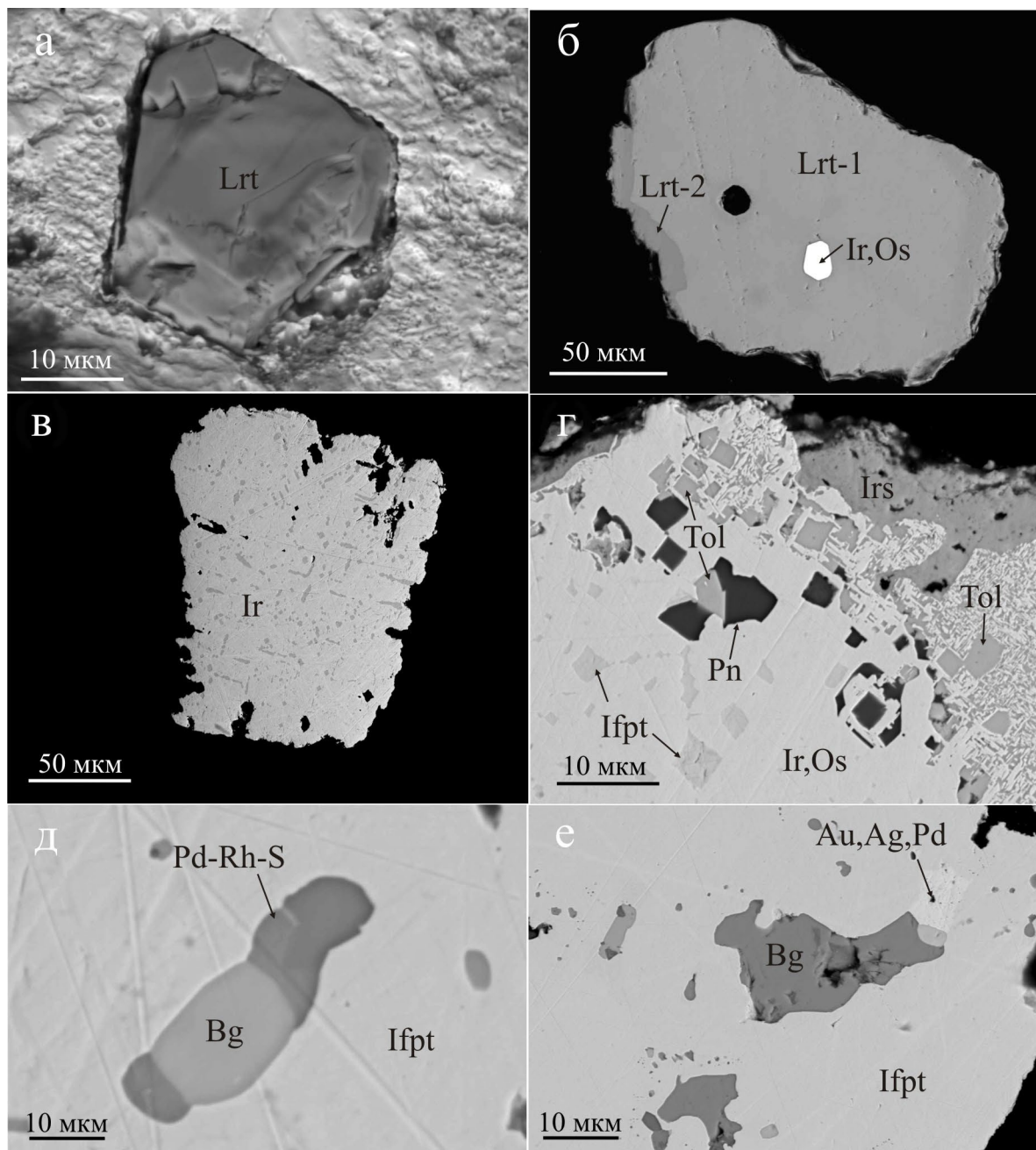
Note. Analyses: 1, 2 – native osmium; 3–5 – native ruthenium; 6, 7 – rutheniridosmine; 8–12 – iridium, including inclusion in laurite (an. 12). Here and in Tables 2–4 italics show definitions within a two-sigma error. Н. п. о. – element was not detected.



**Рис. 4.** Химический состав природных Os-Ir-Ru сплавов и Ru-Os сульфидов.  
а – номенклатура и состав Os-Ir-Ru сплавов с полем несмесимости твердых растворов (серое), по (Harris, Cabri, 1991), в координатах Ru–Os–Ir, at. %; б – химический состав Ru-Os сульфидов ряда лаурит–эрликманит в виде самостоятельных кристаллов (1) и включений в иридии и рутениридосмине (2).

**Fig. 4.** Chemical composition of natural Os-Ir-Ru alloys and Ru-Os sulfides.  
а – nomenclature and composition of Os-Ir-Ru alloys with the field of immiscibility (gray) after (Harris, Cabri, 1991) in coordinates Ru–Os–Ir, at. %; б – chemical composition of Ru-Os sulfides of the laurite–erlichmanite series forming solitary grains (1) and inclusions in iridium and rutheniridosmine (2).





**Рис. 5.** Минеральные включения в Os-Ir-Ru минералах и изоферроплатине.

а – кристалл лаурита (*Lrt*) в зерне рутениридосмина; снимок поверхности зерна; б – зональное зерно лаурита-1 (*Lrt-1*) с локальной каймой лаурита-2 (*Lrt-2*) и включением кристалла иридия (*Ir,Os*) в его центральной части; в – ламели изоферроплатины (серая фаза) в зерне иридия (*Ir*); г – крайняя часть зерна иридия (*Ir,Os*) с включениями изоферроплатины (*Ifpt*), Ru-содержащего пентландита (*Pn*) и толовкита (*Tol*) с зоной субграфики и внешней каймы ирарсита (*Irs*); д – полифазное включение брэггита с сульфидами родия и палладия (*Pd-Rh-S*) в изоферроплатине (*Ifpt*); е – сросток брэггита (*Bg*) и Pd-содержащего золота (*Au,Ag,Pd*) в изоферроплатине (*Ifpt*).

**Fig. 5.** Mineral inclusions in Os-Ir-Ru minerals and isoferroplatinum.

а – laurite crystal (*Lrt*) in a rutheniridosmine grain; photo of grain surface; б – a zoned grain of laurite-1 (*Lrt-1*) with a local rim of laurite-2 (*Lrt-2*) and an inclusion of an iridium crystal (*Ir,Os*) in its central part; в – isoferroplatinum lamellae (gray phase) native iridium (*Ir*); г – the marginal part of native iridium grain (*Ir,Os*) with inclusions of isoferroplatinum (*Ifpt*), Ru-bearing pentlandite (*Pn*) and tolovkite (*Tol*) with a subgraphic zone and an outer rim of irarsite (*Irs*); д – polyphase inclusion of braggite and Pd-Rh sulfide (*Pd-Rh-S*) in isoferroplatinum (*Ifpt*); е – intergrowth of braggite (*Bg*) and Pd-bearing gold (*Au,Ag,Pd*) in isoferroplatinum (*Ifpt*).

**Таблица 2.** Типичные анализы химического и изотопного состава серы Ru-Os сульфидов ряда лаурит-эрликманит, мас. %**Table 2.** Representative chemical and S-isotope analyses of laurite-erlichmanite series, wt %

№ п. п.	№ зерна	Ru	Os	Ir	Pt	Rh	Cu	Fe	S	Сумма	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ , ‰
1	BS-22	30.76	28.78	8.21	0.31	0.23	Н.п.о.	Н.п.о.	33.51	101.80	-
2	BS-33	48.74	10.50	3.94	Н.п.о.	0.25	Н.п.о.	Н.о.	37.19	100.62	-
3	Pt-6	34.24	29.43	2.55	0.11	Н.п.о.	Н.п.о.	0.09	33.68	100.10	1.0
4	Pt-1	22.33	38.8	8.34	0.09	0.18	Н.п.о.	0.26	30.32	100.32	2.5
5	Pt-9	21.46	39.19	9.47	Н.п.о.	0.17	Н.п.о.	0.20	30.00	100.49	1.4
6	Pt-2	12.42	49.60	9.75	0.25	0.13	Н.п.о.	Н.п.о.	28.46	100.61	1.8
7	Pt-4	12.36	49.40	9.77	0.10	Н.п.о.	Н.п.о.	0.16	28.95	100.74	1.3
8	BS-81	8.96	53.39	9.39	0.14	0.10	0.07	Н.п.о.	28.25	100.30	-
9	Pt-5	5.88	56.86	9.11	Н.п.о.	0.09	Н.п.о.	Н.п.о.	27.91	99.85	1.9
10	Pt-10	2.56	67.11	3.67	Н.п.о.	0.10	Н.п.о.	0.07	26.30	99.81	1.5
11	Pt-3	2.11	64.71	5.85	0.52	0.53	Н.п.о.	0.17	26.62	100.51	2.4
12	Pt-11	1.22	67.71	5.60	0.20	Н.п.о.	0.05	Н.п.о.	25.51	100.29	1.8

Примечание. Анализы: 1, 2 – включения в сплавах Os-Ir-Ru, 3–12 – крупные кристаллы.

Note. Analyses: 1, 2 – inclusions in Os-Ir-Ru alloys, 3–12 – solitary grains.

**Таблица 3.** Химический состав природных Pt-Fe сплавов, мас. %**Table 3.** Representative analyses of natural Pt-Fe alloys, wt %

№ ан.	№ зерна	Pt	Pd	Ir	Rh	Os	Ru	Fe	Cu	Ni	Сумма
1	55-1	87.59	0.71	0.03	1.38	0.18	0.09	8.22	0.54	Н.п.о.	98.74
2	59-1	87.41	0.45	0.06	1.51	0.15	Н.п.о.	8.01	0.49	Н.п.о.	98.08
3	63-1	83.17	0.35	3.14	1.35	Н.п.о.	Н.п.о.	8.10	0.98	0.05	97.14
4	21-1	86.17	0.70	Н.п.о.	1.44	0.12	0.07	8.20	0.57	Н.п.о.	97.27
5	29-1	86.30	1.00	Н.п.о.	1.20	0.28	0.14	8.06	0.64	Н.п.о.	97.62
6	31-2	81.96	1.51	4.75	0.43	0.12	Н.п.о.	8.83	0.38	0.27	98.25
7	83-2	83.76	0.16	4.32	0.33	0.18	Н.п.о.	8.60	0.41	0.26	98.02
Кристаллохимические формулы (расчет на 1 ат.)											
1	$(\text{Pt}_{0.72}\text{Rh}_{0.02}\text{Pd}_{0.01})_{0.75}(\text{Fe}_{0.24}\text{Cu}_{0.01})_{0.25}$										
2	$(\text{Pt}_{0.73}\text{Rh}_{0.02}\text{Pd}_{0.01})_{0.76}(\text{Fe}_{0.23}\text{Cu}_{0.01})_{0.24}$										
3	$(\text{Pt}_{0.69}\text{Ir}_{0.03}\text{Rh}_{0.02}\text{Pd}_{0.01})_{0.75}(\text{Fe}_{0.23}\text{Cu}_{0.02})_{0.25}$										
4	$(\text{Pt}_{0.71}\text{Rh}_{0.02}\text{Pd}_{0.01})_{0.74}(\text{Fe}_{0.24}\text{Cu}_{0.02})_{0.26}$										
5	$(\text{Pt}_{0.71}\text{Rh}_{0.02}\text{Pd}_{0.02})_{0.75}(\text{Fe}_{0.23}\text{Cu}_{0.02})_{0.25}$										
6	$(\text{Pt}_{0.66}\text{Ir}_{0.04}\text{Pd}_{0.02})_{0.72}(\text{Fe}_{0.26}\text{Cu}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{0.28}$										
7	$(\text{Pt}_{0.69}\text{Ir}_{0.04}\text{Rh}_{0.01})_{0.74}(\text{Fe}_{0.25}\text{Cu}_{0.01}\text{Ni}_{0.01})_{0.27}$										

Примечание. Анализы: 1–5 – гомогенные зерна; 6, 7 – включения и иридии.

Note. Analyses: 1–5 – homogeneous grains; 6, 7 – inclusions native iridium.

**Таблица 4.** Химический состав включений сульфидов в МПГ первичной ассоциации, мас. %

**Table 4.** Chemical composition of sulfide inclusions in PGMs of the primary assemblage, wt %

№ п. п.	№ зерна	Pt	Rh	Ir	Os	Ru	Pd	Fe	Cu	Ni	Co	S	Сумма
1	31-1	0.32	0.28	1.98	0.20	1.25	0.06	20.89	Н.п.о.	39.10	2.19	33.05	99.32
2	31-2	0.47	Н.п.о.	2.80	1.06	7.21	Н.п.о.	14.88	0.15	37.81	2.66	31.84	98.88
3	30-2	9.84	0.81	49.82	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	0.36	9.97	1.01	Н.п.о.	23.82	95.63
4	70-2	Н.п.о.	Н.п.о.	75.84	Н.п.о.	Н.п.о.	0.10	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	21.51	97.45
5	29-2	45.66	0.16	0.04	0.10	Н.п.о.	32.14	0.15	0.08	0.61	Н.п.о.	19.02	97.96
6	59-2	12.49	58.69	0.36	0.08	Н.п.о.	0.07	0.14	Н.п.о.	Н.п.о.	Н.п.о.	28.02	99.85
7	59-3	2.83	63.66	Н.п.о.	0.11	1.70	0.06	0.12	Н.п.о.	Н.п.о.	0.13	32.18	100.79
8	59-4	3.58	62.08	0.03	0.36	2.38	Н.п.о.	0.14	0.09	Н.п.о.	Н.п.о.	31.87	100.53
Кристаллохимические формулы													
1	$(\text{Fe}_{2.98} \text{Ni}_{5.30} \text{Co}_{0.30} \text{Ru}_{0.10} \text{Ir}_{0.08} \text{Rh}_{0.03} \text{Os}_{0.01} \text{Pt}_{0.01})_{8.81} \text{S}_{8.19}$ – Ru-содержащий пентландит												
2	$(\text{Fe}_{2.22} \text{Ni}_{5.36} \text{Ru}_{0.59} \text{Co}_{0.38} \text{Ir}_{0.12} \text{Os}_{0.05} \text{Pt}_{0.02})_{8.75} \text{S}_{8.25}$ – Ru-содержащий пентландит												
3	$(\text{Cu}_{0.89} \text{Ni}_{0.10} \text{Fe}_{0.04})_{1.03} (\text{Ir}_{1.46} \text{Pt}_{0.28} \text{Rh}_{0.04})_{1.78} \text{S}_{4.19}$ – купроиридсит												
4	$\text{Ir}_{1.86} \text{S}_{3.14}$ – кашинит												
5	$(\text{Pd}_{0.53} \text{Pt}_{0.41} \text{Ni}_{0.02})_{0.96} \text{S}_{1.04}$ – брэггит												
6	$(\text{Rh}_{1.89} \text{Pt}_{0.21} \text{Ir}_{0.01})_{2.11} \text{S}_{2.89}$ – боуит												
7	$(\text{Rh}_{1.87} \text{Ru}_{0.05} \text{Pt}_{0.04} \text{Fe}_{0.01} \text{Co}_{0.01})_{1.98} \text{S}_{3.02}$ – боуит												
8	$(\text{Rh}_{1.84} \text{Ru}_{0.07} \text{Pt}_{0.06} \text{Fe}_{0.01} \text{Os}_{0.01})_{1.98} \text{S}_{3.02}$ – боуит												

Примечание. Анализы: 1–4 – включения в иридии, 5–8 – включения в изоферроплатине.

Note. Analyses: 1–4 – inclusions in iridium, 5–8 – inclusions in isoferroplatinum.

теризуются средним значением  $\delta^{34}\text{S} = 1.7\text{‰}$  ( $n = 9$ ) при стандартном отклонении 0.5‰. При этом изотопный состав серы существенно не зависит от химического состава Ru-Os сульфидов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Если исходить из положения о генетической связи первичных МПГ с хромититами, то их разнообразие и особенности состава отдельных минералов могут быть обусловлены различным генезисом самих хромититов.

### Генезис хромититов и связанных с ними МПГ

Согласно имеющимся представлениям, хромитовое оруденение, приуроченное к офиолитовым массивам Среднего Урала (см. рис. 1), является гетерогенным, что обусловлено различными соотношениями магматических и метасоматических процессов и различными геодинамическими обстановками (Чашухин и др., 2005; Чашухин, 2019). В частности, в этих работах показано, что

в Верх-Нейвинском массиве сохранены хромититы, связанные с породами дунит-гарцбургитового комплекса, в том числе кемпирсайского типа. Для кемпирсайского типа высокохромистого оруденения обоснован латераль-секреционный генезис, а само оно образовано в результате переотложения хрома из нижележащих непромышленных дунит-хромититовых серий пород под воздействием высокотемпературных восстановительных флюидов (Штейнберг и др., 1990; Чашухин и др., 1999; и др.). Связанные с хромититами кемпирсайского типа Os-Ir-Ru сплавы характеризуются рутениевым трендом вариаций состава (Melcher et al., 1997; Distler et al., 2008; и др.), в том числе в Верх-Нейвинском массиве (Мурзин и др., 1999). В южной и восточной частях Верх-Нейвинского массива породы дунит-гарцбургитового комплекса сменяются полосчатым дунит-верлит-клинопироксенитовым комплексом с редкими проявлениями хромититов, которые, предположительно, являются источниками МПГ Pt-Fe ассоциации (Мурзин и др., 1999), а также осмия и иридия Os-Ir тренда (Баданина и др., 2015).



В Ключевском и Первомайском массивах (см. рис. 1) широкое развитие получили метасоматические хромититы, связанные с локальной метаморфической дифференциацией вмещающих гарцбургитов с ранее сформированным латераль-секреционным оруденением (Чашухин и др., 2004, 2005). Метасоматические хромититы имеют глиноземистый состав и сформированы более окисленными флюидами. Наконец, в Первомайском массиве выделяются также наиболее поздние реакционно-метасоматические железистые хромититы оманского типа, образованные в результате реакции габброидного расплава и связанных с ним растворов с породами дунит-гарцбургитового комплекса с ранним хромитовым оруденением (Чашухин и др., 2005). В Первомайском массиве латераль-секреционные хромититы развиты в северной его части, метасоматические – на всей площади, а реакционно-метасоматические – в центральной части (месторождение Талицкое III) (Чашухин и др., 2004).

Ранее (Murzin et al., 2018) для Карабашского офиолитового массива на Южном Урале и локализованного в нем золотого оруденения в родингитах предложена декомпрессионная модель выжимаемой с глубины 60–70 км корово-мантийной смеси с участием восстановленных флюидов. Возможно, что с этих позиций следует искать объяснение особенностей МПГ Верх-Нейвинского массива. В противовес корово-мантийной смеси ультрабазиты Первомайского массива можно рассматривать как породы нижней коры, выжатые по зоне глубинного надвига и испытавшие прогрессивный метаморфизм в условиях не ниже амфиболитовой фации с последующим регрессивным метаморфизмом. Такая модель не противоречит представлениям о формировании кемпирсайского типа высокохромитового оруденения (Штейнберг и др., 1990; Чашухин и др., 1999; и др.) и метасоматических хромититов локальной метаморфической дифференциации гарцбургитов (Чашухин и др., 2004, 2005).

### **Распространенность первичных МПГ в россыпях Среднего Урала**

Имеющиеся в нашем распоряжении, а также литературные данные о МПГ в россыпях и коренных хромититах указывают на их различную распространенность на Среднем Урале. Наиболее широко распространены Ru-Os сульфиды, кристаллы которых образуют включения в хромшпинелиде в Верх-Нейвинском и Алапаевском массивах (Zaccarini et al., 2016; Мурзин и др., 2023), а в россыпях встречаются в виде самостоятельных зерен или в виде включений в зернах самородных Os-Ir-Ru и Pt-Fe сплавов. Химический состав Os-Ru сульфидов россыпи р. Б. Сап, как показано выше, охватывает все промежуточные члены ряда

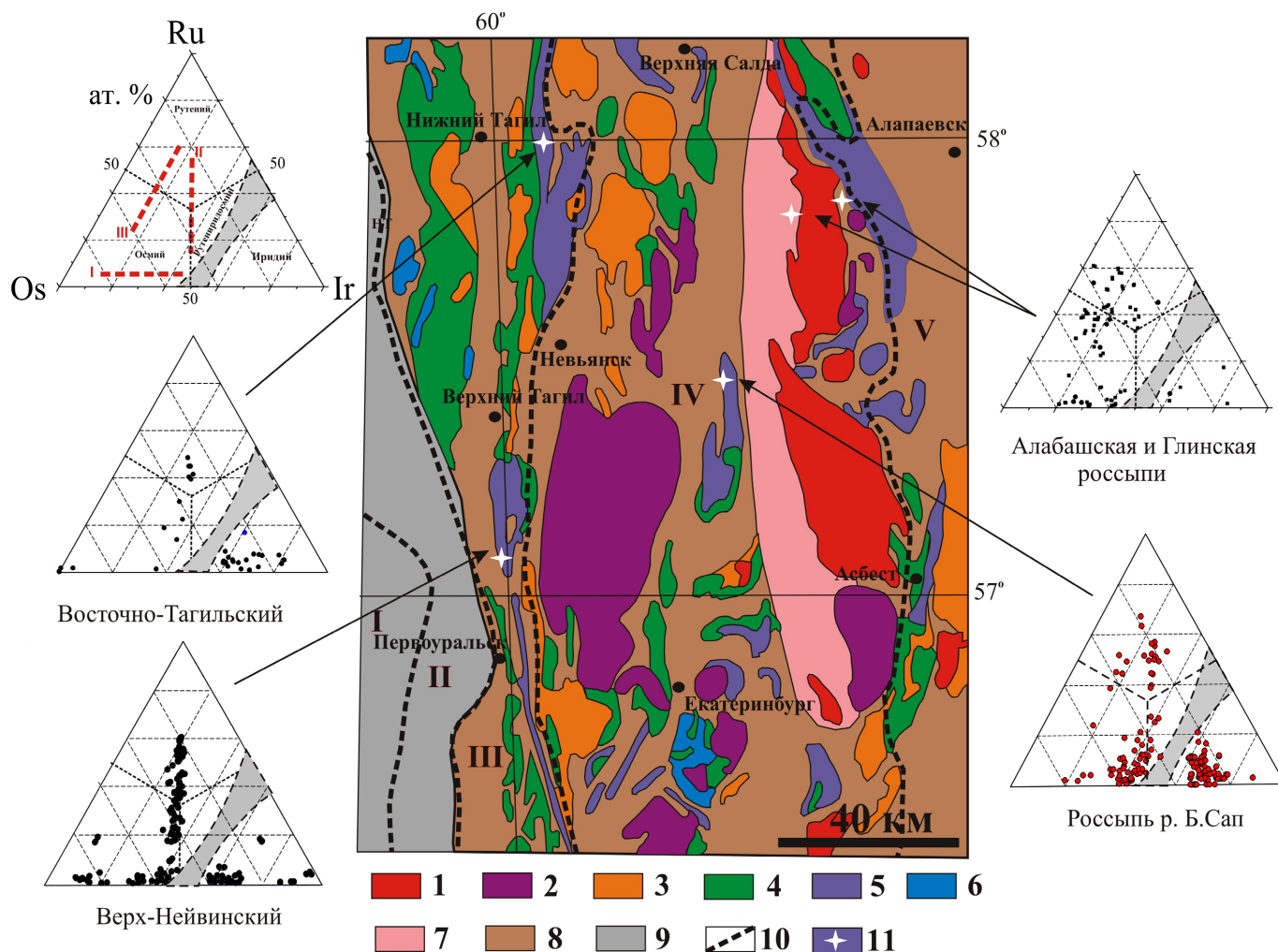
лаурит-эрликманит, однако включения их в зернах рутениридосмина и иридия имеют наиболее рутенистый состав и принадлежат только к лауриту (см. рис. 4б). Полный ряд составов минералов ряда лаурит-эрликманит характерен также для россыпи р. Восточный Шишим Верх-Нейвинского массива (Malitch et al., 2021). В Алабашской и Глинской россыпях самостоятельные зерна лаурита и эрликманита нами не обнаружены, однако зафиксированы редкие включения лаурита в осмии Os-Ru тренда.

Различия в составе МПГ в россыпях Среднего Урала устанавливаются также по минералам Pt-Fe ассоциации. Кубические Pt-Fe сплавы первичной ассоциации, близкие по составу к изоферроплатине  $Pt_3Fe$ , доминируют повсеместно. Тетрагональные же сплавы (тетраферроплатина PtFe, туламинит  $Pt_2FeCu$ , ферроникельплатина  $Pt_2FeNi$ ) установлены только в россыпях массивов западного пояса, наиболее представительно в Верх-Нейвинском массиве (Мурзин и др., 2019б).

Изменчивость состава Os-Ir-Ru сплавов из различных массивов Среднего Урала показана на рис. 6. На нем отражено наличие широтной зональности состава гексагональных осмия и рутения, в то время как кубический иридий развит повсеместно. В западной Серовско-Невьянской зоне (Верх-Нейвинский, Восточно-Тагильский массивы) проявлены осмий-иридиевый и рутениевый тренды, а в расположенных к востоку от нее Салдинско-Сысертской и Алапаевской зонах, помимо этих трендов, проявлен осмий-рутениевый тренд.

### **Индикаторное значение осмий-рутениевого тренда составов природных гексагональных Os-Ir-Ru сплавов**

Вопрос об индикаторном значении Os-Ru тренда составов природных гексагональных Os-Ir-Ru сплавов, выделенного нами ранее в Нижнеалабашской россыпи на Среднем Урале (Мурзин и др., 2015) и проявленного в россыпи р. Б. Сап, до настоящего времени остается нерешенным. Анализ литературных данных показывает, что составы Os-Ir-Ru сплавов, отвечающих осмий-рутениевому тренду, отмечаются достаточно редко (Hagen et al., 1990; Cabri et al., 2022; Oberthür et al., 2016). Они приводились для отдельных зерен из золотоносных россыпей Северной Бирмы и Германии (р. Рейн) (рис. 7). Источником МПГ этих россыпей, предположительно, являются офиолитовые массивы. Отдельные точки отмечались также среди МПГ элювиальных отложений в Сьерра-Леоне (коренной источник расслоенный комплекс Free-town), россыпей Канады (коренной источник неизвестен) и даже Урала (в районах г. Сысерти и г. Невьянска) (Cabri et al., 1996) Причины появления составов осмий-рутениевого тренда не обсуждались, или большой разброс точек составов осмия и ру-

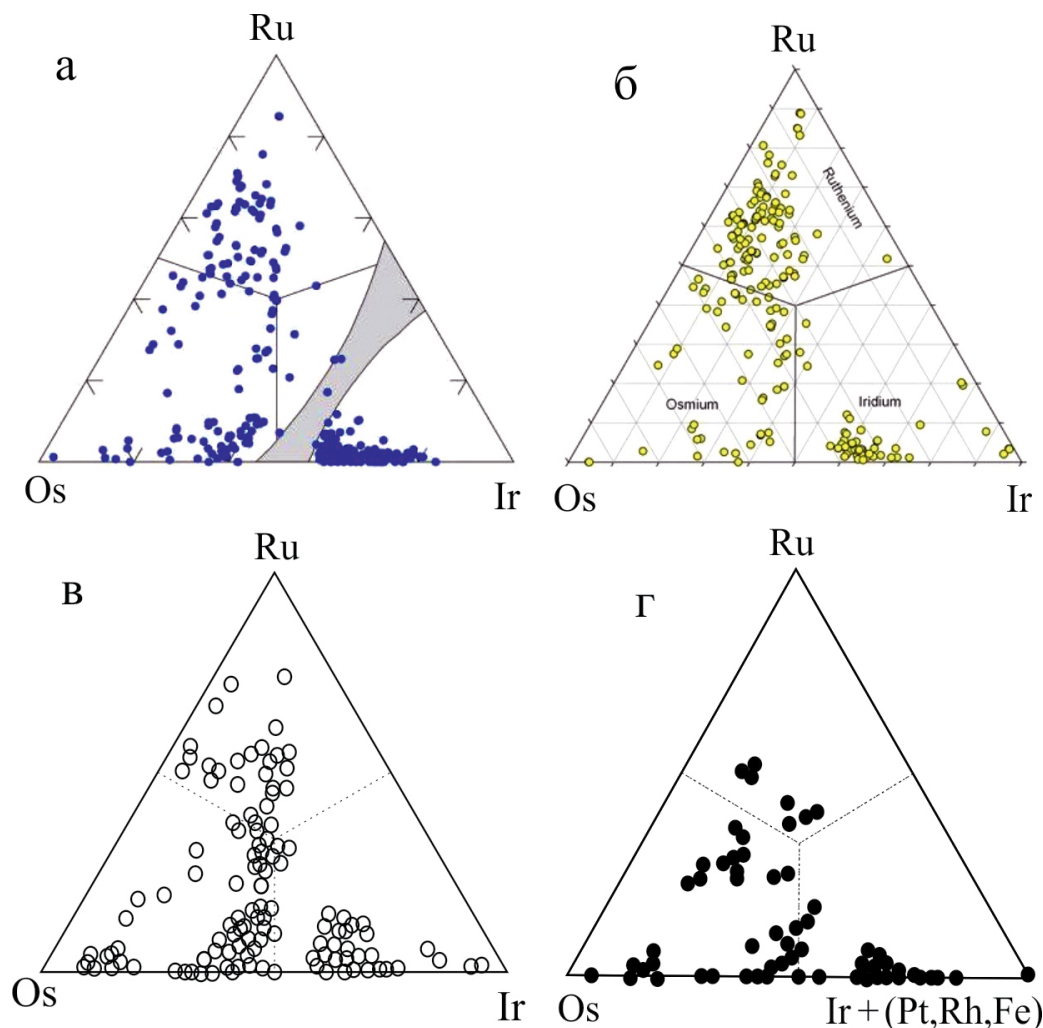


**Рис. 6.** Тектоническая схема Среднего Урала и положение на ней дунит-гарцбургитовых массивов (на основе Тектонической карты Урала м-ба 1:1 000 000, 1983 г.).

1–6 – формации интрузивных образований: 1 – гранитная (граниты, гранодиориты, аляскииты), 2 – гранодиоритовая (гранодиориты, тоналиты, граниты), 3 – плагиогранитовая (плагиограниты, кварцевые диориты), 4 – габбровая (габбро, габбро-нориты, габбро-диориты, диориты), 5 – дунит-гарцбургитовая (дуниты, гарцбургиты, серпентиниты), 6 – дунит-клинопироксенитовая (дуниты, верлиты, клинопироксениты, горнблендиты); 7 – породы амфиболитовой, амфиболито-гнейсовой, гнейсовой и мигматитовой ассоциаций; 8 – вулканогенно-осадочные породы островодужного сектора Урала; 9 – флишевые, флишеоидные, молассовые, терригенно-карбонатные и карбонатные формации континентального сектора Урала; 10 – границы мегазон (I – Западно-Уральская, II – Центрально-Уральская, III – Тагило-Магнитогорская, IV – Восточно-Уральская, V – Зауральская); 11 – местонахождение образцов. На диаграммах Ru–Os–Ir показаны составы природных Os–Ir–Ru сплавов и их тренды (I – осмий-иридиевый, II – рутениевый, III – осмий-рутениевый) в россыпях различных массивов Среднего Урала (Мурзин и др., 1999; 2015; Некрасова и др., 2015).

**Fig. 6.** Tectonic scheme of the Middle Urals and locations of dunite-harzburgite massifs (modified after The tectonic map of the Urals on a scale 1:1 000 000, 1983).

1–6 – intrusive formations: 1 – granitic (granite, granodiorite, alaskite), 2 – granodiorite (granodiorite, tonalite, granite), 3 – plagiogranite (plagiogranite, quartz diorite); 4 – gabbro (gabbro, gabbro-norite, diorite), 5 – dunite-harzburgite (dunite, harzburgite, serpentinite); 6 – dunite-clinopyroxenite (dunite, wehrlite, clinopyroxenite, hornblende); 7 – rocks of the amphibolite, amphibolite-gneiss, gneiss, and migmatite associations; 8 – volcanogenic-sedimentary rocks of the island arc sector of the Urals; 9 – flysch, flyschoid, molasse, and terrigenous-carbonate, and carbonate formations of the continental sector of the Urals; 10 – boundaries of megazones (I – Western Urals, II – Central Urals, III – Tagil-Magnitogorsk, IV – Eastern Urals, V – Transurals), 11 – sampling locations. The Ru–Os–Ir diagrams show the compositions of natural Os–Ir–Ru alloys and their trends (I – osmium-iridium, II – ruthenium, III – osmium-ruthenium) in placers of various massifs of the Middle Urals (Murzin et al., 1999; 2015; Nekrasova et al., 2015).



**Рис. 7.** Состав Os-Ir-Ru минералов из золотоносных россыпей, связанных с породами стратифицированно-го комплекса в Сьерра-Леоне (Cabri et al., 2022) (а), с породами офиолитовых массивов Германии (р. Рейн) (Oberthür et al., 2016) (б), Западных Саян (рр. Большой Хайлык, Золотая) (Barkov et al., 2018) (в), Корякии (Сидоров, 2009) (г).

**Fig 7.** Composition of Os-Ir-Ru minerals from gold placers associated (a) with rocks of the stratified complex in Sierra Leone (Cabri et al., 2022), with rocks of ophiolite-type massifs in (б) Germany (Rhine River) (Oberthür et al., 2016), Western Sayans (в; the Bolshoy Khailyk and Zolotaya rivers) (Barkov et al., 2018), Koryakia (г) (Sidorov, 2009).

тения объяснялся тем, что набор тяжелых минералов, включая МПГ, мог неоднократно подвергаться переработке в течение своей геологической истории (Oberthür et al., 2016).

Примеры появления Os-Ru тренда гексагональных Os-Ir-Ru минералов в России также имеются. В частности, он отмечен в золотоносной россыпи р. Большой Хайлык (Западные Саяны) в пределах Автовраковского офиолитового массива (Barkov et al., 2018) (см. рис. 7в). Причины появления этого тренда не обсуждаются.

Осмий-рутениевый тренд Os-Ir-Ru минералов также отчетливо проявлен в россыпях Северо-за-

падного офиолитового пояса п-ова Валижген в Корякско-Камчатском регионе (Осипенко и др., 2002; Сидоров, 2009) (см. рис. 7г). В этом регионе выделяются четыре офиолитовых пояса, однако Os-Ru тренд отмечен только в одном из них. Авторы указывают, что в этом поясе типичный для реститовых офиолитов рутениевый тренд слабо выражен, а для самих зерен гексагональных Os-Ir-Ru минералов характерно зональное строение с обогащением их краевых частей рутением, свидетельствующее о неравновесных условиях образования. Такие условия, по мнению авторов, могут реализовываться в дунит-ортопироксенит-хромитовую ста-

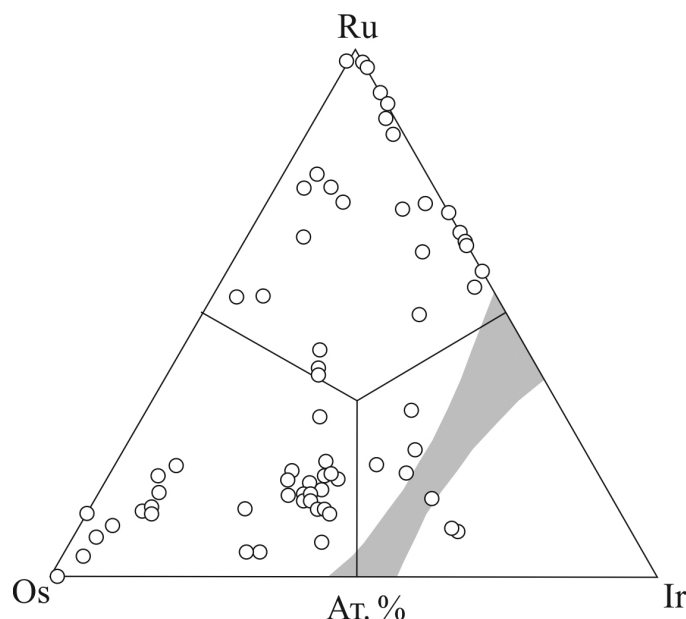
дию в условиях относительно пониженных давлений и повышенной фугитивности кислорода (Осипенко и др., 2002).

В коренных породах осмий-рутениевый тренд гексагональных Os-Ir-Ru минералов проявлен в хромититах протерозойского Оспиного-Китойского офиолитового массива в Восточных Саянах (рис. 8). Этот тренд авторами не выделяется и не обсуждается.

Как показывает приведенный выше обзор, возможные причины появления Os-Ru тренда гексагональных Os-Ir-Ru минералов авторами не обсуждаются или этот тренд связывают с эпигенетическими преобразованиями зерен первичного состава. Здесь уместно отметить, что в ряде работ (Рудашевский и др., 1999; Garuti, Zaccarini, 1997; González-Jiménez et al., 2015; Bai et al., 2000; Малич и др., 2016; и др.) указывается на сходство соотношений Ru, Os и Ir в самородных сплавах осмий-рутениевого тренда и сульфидных минералах ряда лаурит-эрликманит и возможность образования сплавов при десульфуризации сульфидов в процессах водного метаморфизма. Однако продукты десульфуризации лаурита и эрликманита, которые обычно представлены тонкодисперсными, пористыми агрегатами самородных фаз, обогащенных примесями Fe, Ni, Cu и Cr, и сохраняющими исходные соотношения Ru, Os и Ir, в россыпи р. Б. Сап не зафиксированы.

Одной из возможных причин появления осмий-рутениевого трендов химического состава осмидов могут быть последствия высокотемпературных метаморфических преобразований первичных гексагональных Os-Ir-Ru твердых растворов. Температура этих преобразований (пластические деформации – частичное растворение – рекристаллизация) оценена в 750–900°C (Жерновский, Мочалов, 1999). Этот диапазон температур отвечает также смене окислительных условий образования самородных МПГ на восстановительные (Кадик и др., 1993; Баданина и др., 2015).

Установлено (Кадик и др., 1993), что значения собственной летучести кислорода природных Os-Ir-Ru и Pt-Fe сплавов при высоких температурах (более 900°C) находятся выше буферного равновесия вюстит-железо, а при более низких температурах – ниже этого равновесия, т. е. высокотемпературные сплавы устойчивы в более окислительных условиях, нежели низкотемпературные. Как следствие в работе (Кадик и др., 1993) высказано предположение об образовании Pt-Fe сплавов при более низких температурах, нежели не содержащих железо Os-Ir-Ru сплавов. Более того, на примере зерен Os-Ir-Ru сплавов из россыпи Верх-Нейвинского массива установлены различия значений собственной летучести кислорода рутения по сравнению с осмием и иридием (Баданина и др., 2015). Эти эксперименты показали, что если при



**Рис. 8.** Состав Os-Ir-Ru сплавов из хромитовых тел Оспиного-Китойского офиолитового массива (Киселева и др., 2022).

**Fig. 8.** Composition of Os-Ir-Ru alloys from chromite bodies of the Ospino-Kitoy ophiolite massif (Kiseleva et al., 2022).

высоких температурах (>1000°C) собственная фугитивность кислорода зерен рутения отвечает полю устойчивости вюстита, а осмия и иридия – магнетита, то при 800–900°C рутений находится в поле устойчивости железа, а осмий и иридий – в поле вюстита.

### Коренные источники МПГ

Приведенные выше данные по собственной летучести кислорода, указывающие на различные температурные и окислительно-восстановительные условия устойчивости рутения, с одной стороны, и осмия, иридия, с другой, дают основание для предположения, что образование этих минералов происходит в различных обстановках. В частности, указано (Баданина и др., 2015), что минералы рутения типичны для мантийных пород дунит-гарцбургитового комплекса, тогда как коренным источником минералов осмия и иридия является более поздний полосчатый дунит-клинопироксенит-габбровый комплекс, расположенный над мантийными перидотитами (Баданина и др., 2015).

Нам представляется, что наиболее высокотемпературные минералы, представленные рутением и включениями в нем лаурита, а также минералы ряда лаурит-эрликманит, присутствующие

щие в россыпях в виде укрупненных кристаллов, связаны с латераль-секреционными хромититами в породах дунит-гарцбургитового комплекса. Этот тип хромититов максимально распространен в Верх-Нейвинском массиве. Данные изотопного состава серы первичных лаурита и эрликманита из россыпей р. Б. Сап в нашем исследовании ( $\delta^{34}\text{S} = 1.7 \pm 0.5$ ) близки в пределах соответствующих погрешностей таковым Ru-Os сульфидов Верх-Нейвинского массива ( $\delta^{34}\text{S} = 1.3 \pm 0.7\text{‰}$  (Мурзин и др., 2019а),  $\delta^{34}\text{S} = 2.0 \pm 0.9\text{‰}$  (Malitch et al., 2021)), а также идентичны таковым в Ru-Os сульфидах из россыпей Борнео ( $\delta^{34}\text{S} = 1.2 \pm 0.4\text{‰}$  (Nattogri et al., 2004)). Во всех случаях Ru-Os сульфиды пространственно связаны с мантийными разрезами дунит-гарцбургитовых массивов офиолитовой ассоциации и близки значению  $\delta^{34}\text{S}$  мантии Земли (Thode et al., 1961; Cartigny et al., 2009), что согласуется с предположением о мантийном источнике серы. Анализ данных по изотопному составу серы лауритов и эрликманитов, а также изотопному составу осмия Os-Ir-Ru сплавов и Ru-Os сульфидов Верх-Нейвинского массива свидетельствует о незначительном вкладе коровых источников в результате процессов мантийно-корового взаимодействия (Malitch et al., 2021).

Породы дунит-верлит-клинопироксенитового комплекса и связанные с ними метасоматические и реакционно-метасоматические хромититы служат источниками Os-Ir сплавов иридиевого тренда, образованных при повышенных температурах и фугитивности кислорода. Метасоматические хромититы являются также коренным источником Pt-Fe сплавов, образованных при пониженных значениях температуры и фугитивности кислорода. Установлено, что хромшпинелид в сростании с железистой платиной в Алабашской россыпи отвечает по составу рудному хромшпинелиду метасоматического генетического типа (Мурзин и др., 2015).

В пределах отдельных массивов коренные источники первичных Pt-Fe и Os-Ir-Ru сплавов, повидимому, разобщены в пространстве. При этом Os-Ir-Ru сплавы по отношению к Pt-Fe локализованы в породах, более проницаемых для эпитгенетических флюидов, из которых отлагаются вторичные МПГ. В частности, в россыпи р. Б. Сап вторичные МПГ наблюдаются только в зернах Os-Ir-Ru сплавов, в то время как факты коррозии или обрастания зерен Pt-Fe сплавов вторичными МПГ не зафиксированы (Мурзин и др., 2025).

Зерна осмия и рутения осмий-рутениевого тренда максимально развиты в Нижне-Алабашской и Глинской россыпях. В этих россыпях самостоятельные укрупненные кристаллические зерна первичных лаурита и эрликманита не обнаружены, хотя лаурит присутствует в виде включений в осмии и рутении. Присутствие вторичных МПГ на зернах Os-Ir-Ru сплавов, в том числе осмий-ру-

тениевого тренда, также не зафиксировано. Мы предполагаем, что коренными источниками МПГ осмий-рутениевого тренда являются мелкие тела ультрабазитов среди гранитогнейсов Мурзинского массива метасоматически преобразованных при становлении последних (Мурзин и др., 2015).

## ВЫВОДЫ

1. Полигенная природа хромититов обусловила совмещение в россыпи р. Б. Сап широкого видового состава МПГ. Среди них к первичным относятся зерна, принадлежащие к самородным и сульфидным минералам систем Os-Ir-Ru (осмий, иридий, рутений, рутениридосмин, лаурит, эрликманит) и Pt-Fe (по составу близкие к изоферроплатине). Вариации состава гексагональных Os-Ir-Ru сплавов отражают наличие трех трендов – рутениевого, осмий-иридиевого и осмий-рутениевого. Зерна иридия содержат ламели изоферроплатины, являющиеся продуктом распада твердого раствора, а также включения купроиридита, толовкита, Ru-содержащего пентландита, кашинита, толовкита. Включения в изоферроплатине представлены брэггитом, сульфидами родия и палладия (Pd-Rh-S), Pd-содержащим самородным золотом.

2. В россыпях Среднего Урала проявлена широтная зональность распространенности первичных МПГ и состава Os-Ir-Ru сплавов. В россыпях западной Серовско-Невьянской платиноносной зоны присутствуют Os-Ir-Ru сплавы осмий-иридиевого и рутениевого трендов, а также Pt-Fe тетрагональные минералы (тетраферроплатина PtFe, туламинит  $\text{PtFe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$ , ферроникельплатина  $\text{PtFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ ). Os-Ir-Ru сплавы осмий-рутениевого тренда установлены только в восточных Салдинско-Сысертской и Алапаевской зонах. Os-Ir-Ru сплавы рутениевого и иридиевого трендов, кубический иридий и изоферроплатина распространены повсеместно.

3. Наиболее вероятной причиной возникновения осмий-рутениевого тренда химического состава гексагональных Os-Ir-Ru сплавов является перекристаллизация первичных высокотемпературных твердых растворов при метаморфических преобразованиях в более низкотемпературных условиях и смене окислительного режима восстановительным. Перекристаллизованные Os-Ir-Ru сплавы с составами, отвечающими осмий-рутениевому тренду, будут относиться ко вторичным по отношению к последовательности образования МПГ в хромититах.

4. Анализ имеющихся представлений о генезисе хромититов и особенностей состава гексагональных Os-Ir-Ru сплавов на Среднем Урале показывает, что наиболее высокотемпературные сплавы рутениевого тренда, а также Os-Ru сульфиды связаны с латераль-секреционными хромититами в ду-

нит-гарцбургитовом комплексе. Метасоматические и реакционно-метасоматические хромититы в дунит-верлит-клинопироксенитовом комплексе являются коренными источниками Os-Ir сплавов иридиевого тренда и Pt-Fe сплавов.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Ж. Кузнецову и А.А. Алексееву за предоставление зерен МПГ для проведения исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баданина И.Ю., Жаркова Е.В., Кадик А.А., Малич К.Н., Мурзин В.В. (2015) Результаты экспериментального определения собственной летучести кислорода Ru-Os-Ir сплавов Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива, Средний Урал (Россия). *Геохимия*, **53**(7), 661-667. <https://doi.org/10.7868/S001675251507002X>
- Жерновский И.В., Мочалов А.Г. (1999) Генетическая кристаллография гексагональных твердых растворов осмия, рутения и иридия как показатель условий и образования. *Геология руд. месторождений*, **41**(6), 546-561.
- Золотов К.К., Волченко Ю.А., Коротеев В.А., Малахов И.А., Мардиросьян А.Н., Хрыпов В.Н. (2001) Платинометалльное оруденение в геологических комплексах Урала. Екатеринбург: УГСЭ, 199 с.
- Кадик А.А., Жаркова Е.В., Рудашевский Н.С. (1993) Окислительно-восстановительные условия формирования минералов (Os, Ir, Ru, Pt) и (Pt, Fe) ультрамафических комплексов. *Докл. РАН*, **331**(3), 349-352.
- Киселева О.Н., Айриянц Е.В., Белянин Д.К., Жмодик С.М. (2022) Химические и микроструктурные особенности минералов платиновой группы, формировавшихся на различных стадиях развития Оспино-Китойского офиолитового массива юго-восточной части Восточного Саяна. *Ультрамафит-мафитовые комплексы: геология, строение, рудный потенциал*. Апатиты: Изд-во ФИЦ КНЦ РАН, 46-49.
- Малич К.Н., Аникина Е.В., Баданина И.Ю., Белоусова Е.А., Пушкарев Е.В., Хиллер В.В. (2016) Вещественный состав и осмиевая изотопия первичных и вторичных ассоциаций минералов платиновой группы магнезиальных хромититов Нуралинского перцолитового массива (Ю. Урал, Россия). *Геология руд. месторождений*, **58**(1), 3-22. <https://doi.org/10.7868/S0016777015050032>
- Мурзин В.В., Баданина И.Ю., Малич К.Н., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А. (2019a) Изотопный состав серы Ru-Os сульфидов Верх-Нейвинского дунит-гарцбургитового массива, Средний Урал (Россия): первые данные. *Докл. АН*, **448**(2), 185-188. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524882185-188>
- Мурзин В.В., Кисин А.Ю., Баданина И.Ю., Малич К.Н. (2019b) Минералы платиновой группы в россыпях Мурзинского гранитогнейсового массива на Среднем Урале и проблема индикаторной роли состава Os-Ir-Ru минералов. *Металлогения древних и современных океанов – 2019*. Миасс; Екатеринбург: Форт-Диалог-Исеть, 212-216.
- Мурзин В.В., Кисин А.Ю., Варламов Д.А. (2015) Минералы платиновой группы из россыпи Мурзинско-Адуйского гранитогнейсового комплекса и их возможные источники. *Минералогия*, (1), 34-48.
- Мурзин В.В., Малич К.Н., Баданина И.Ю., Варламов Д.А., Чашухин И.С. (2023) Минеральные ассоциации хромититов Алапаевского дунит-гарцбургитового массива (Средний Урал). *Литосфера*, **23**(5), 740-765. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-740-765>
- Мурзин В.В., Малич К.Н., Кисин А.Ю. (2025) Вторичные минералы платиновой группы россыпи реки Большой Сап (Средний Урал). *Минералогия*, **11**(1), 5-16. DOI: 10.35597/2313545X-2025-11-1-1. EDN: FPDVZT
- Мурзин В.В., Суставов С.Г., Мамин Н.А. (1999) Золотая и платиноидная минерализация россыпей Верх-Нейвинского массива альпинотипных гипербазитов (Средний Урал). Екатеринбург: УГГГА, 93 с.
- Некрасова А.А., Гришанова Н.В., Азовскова О.Б. (2015) Вещественный состав платиноидов их рыхлых отложений Актайской площади (Средний Урал). *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении*. Вып. 18. Пермь: Перм. гос. ун-т, 36-43.
- Осипенко А.Б., Сидоров Е.Г., Костоянов А.И., Толстых Н.Д. (2002) Хромититы гипербазитовых массивов п-ова Валижген, Корякия. *Геология руд. месторождений*, **44**(1), 77-92.
- Рудашевский Н.С., Костоянов А.И., Рудашевский В.Н. (1999) Минералогические и изотопные свидетельства происхождения массивов альпинотипной формации (на примере Усть-Бельского массива, Корякское нагорье). *Зан. ВМО*, **128**(4), 11-28.
- Сидоров Е.Г. (2009) Платиноносность базит-гипербазитовых комплексов Корякско-Камчатского региона. Автореф. ... докт. геол.-мин. наук. Петропавловск-Камчатский, 36 с.
- Чашухин И.С. (2019) О генетических типах дунитов в ультрамафитах складчатых областей (на примере Урала). *Изв. УГТУ*, **54**(2), 42-48. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2019-2-42-48>
- Чашухин И.С. (1999) Хромиты. *Месторождения полезных ископаемых Урала*. Екатеринбург: УрО РАН, 51-63.
- Чашухин И.С., Булыкин Л.Д., Чашухина В.А. (2005) О природе хромитового оруденения в породах дунит-клинопироксенитового комплекса офиолитов Среднего Урала. *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 152, 353-358.
- Чашухин И.С., Мамина В.М., Сурганов А.В., Чашухина В.А., Булыкин Л.Д., Гмыра В.Г. (2004) Закономерности состава акцессорной и рудообразующей шпинели в ультрамафитах Первомайского массива. *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 151, 206-217.
- Штейнберг Д.С., Чашухин И.С., Уймин С.Г. (1990) Положение хромитового оруденения в истории формирования альпинотипных гипербазитов. *Геохимия рудных элементов в базитах и гипербазитах. Критерии прогноза*. Иркутск: ИГ СО РАН, 166-170.
- Badanina I.Yu., Malitch K.N., Lord R.A., Belousova E.A., Meisel T.C. (2016) Closed-system behaviour of the Re-Os isotope system recorded in primary and secondary PGM assemblages: Evidence from a mantle chromitite at Harold's Grave (Shetland ophiolite Complex, Scotland). *Ore Geol. Rev.*, **75**, 174-185.



- Badanina I.Yu., Malitch K.N., Lord R.A., Meisel T.C. (2013) Origin of primary PGM assemblage in chromitite from a mantle tectonite at Harold's Grave (Shetland ophiolite complex, Scotland). *Mineral. Petrol.*, **107**, 963-970.
- Bai W., Robinson P.T., Fang Q., Yang J., Yan B., Zhang Z., Xu-Feeng Hu, Zhou M.-F., Malpas J. (2000) The PGE and base metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, Southern Tibet. *Canad. Miner.*, **38**, 585-598. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.3.585>
- Barkov A.Y., Shvedov G.I., Silyanov S.A., Martin R.F. (2018) Mineralogy of platinum-group elements and gold in the ophiolite-related placer of the River Bolshoy Khailyk, Western Sayans, Russia. *Minerals*, **8**, 247. <https://doi.org/10.3390/min8060247>
- Beaudoin G., Taylor B.E., Rumble III D., Thiemens M. (1994) Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cañon Diablo iron meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(19), 4253-4255. doi:10.1016/0016-7037(94)90277-1
- Cabri L.J., Harris D.C., Weiser T.V. (1996) The mineralogy and distribution of platinum group mineral (PGM) placer deposits of the world. *Explor. Min. Geol.*, **5**(2), 73-167.
- Cabri L.J., Oberthür T., Keays R.R. (2022) Origin and depositional history of platinum-group minerals in placers – A critical review of facts and fiction. *Ore Geol. Rev.*, **144**, 104733. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104733>
- Cartigny P., Farquhar J., Thomassot E., Harris J.W., Wing B., Masterson A., McKeegan K., Stachel T. (2009) A mantle origin for Paleoproterozoic peridotitic diamonds from the Panda kimberlite, Slave Craton: evidence from  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - and  $^{33,34}\text{S}$ -stable isotope systematics. *Lithos*, **112**, 852-864.
- Distler V.V., Kryachko V.V., Yudovskaya M.A. (2008) Ore petrology of chromite-PGE mineralization in the Kempirsai ophiolite complex. *Mineral. Petrol.*, **92**, 31-58. <https://doi.org/10.1007/s00710-007-0207-3>
- Garuti G., Zaccarini F. (1997) In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinitised and weathered chromitite of the Vourinos complex, Greece. *Canad. Miner.*, **35**, 611-626.
- González-Jiménez J.M., Reich M., Camprubí A., Gervilla F., Griffin W.L., Colás V., O'Reilly S.Y., Proenza J.A., Pearson N.J., Centeno-García E.C. (2015) Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble metal nanoparticles. *Contr. Miner. Petrol.*, **170**, 15. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1169-9>
- Hagen D., Weiser Th., Htay Than (1990) Platinum-group minerals in quaternary gold placers in the upper Chindwin area of northern Burm. *Mineral. Petrol.*, **42**, 265-286.
- Harris D.C., Cabri L.J. (1991) Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision. *Canad. Miner.*, **29**(2), 231-237.
- Hattori K.H., Cabri L.J., Johanson B., Zientek M.L. (2004) Origin of placer laurite from Borneo: Se and As contents, and S isotopic compositions. *Mineral. Magaz.*, **68**(2), 353-368.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. (2018) Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femtosecond laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chem. Geol.*, **493**, 316-326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
- Kiseleva O.N., Airiyants E.V., Belyanin D.K., Zhmodik S.M. (2020) Podiform chromitites and PGE mineralization in the Ulan-Sar'dag ophiolite (East Sayan, Russia). *Minerals*, **10**, 141. <https://doi.org/10.3390/min10020141>
- Kiseleva O., Zhmodik S. (2017) PGE mineralization and melt composition of chromitites in Proterozoic ophiolite complexes of Eastern Sayan, Southern Siberia. *Geosci. Front.*, **8**, 721-731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2016.04.003>
- Malitch K.N., Badanina I.Y., Belousova E.A., Murzin V.V., Velivetskaya T.A. (2021) Origin of Ru-Os sulfides from the Verkh-Neivinsk ophiolite massif (Middle Urals, Russia): compositional and S-Os isotope evidence. *Minerals*, **11**, 329. <https://doi.org/10.3390/min11030329>
- Malitch K.N., Melcher F., Mühlhans H. (2001) Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Krauth, Austria. *Mineral. Petrol.*, **73**, 247-277.
- Melcher F., Grum W., Thalhammer T.V., Thalhammer O.A.R. (1997) Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in Chromite. *J. Petrol.*, **38**(10), 1419-1458.
- Murzin V., Chudnenko K., Palyanova G., Kissin A., Varlamov D. (2018) Physicochemical model of formation of gold-bearing magnetite-chlorite-carbonate rocks at the Karabash massif of ultramafic rocks (Southern Urals, Russia). *Minerals*, **8**(7), 306. <https://doi.org/10.3390/min8070306>
- Oberthür T., Melcher F., Goldmann S., Wotruba H., Dijkstra A., Gerdes A., Dale C. (2016) Mineralogy and mineral chemistry of detrital heavy minerals from the Rhine River in Germany as evidence of their provenance, sedimentary and depositional history: Focus on platinum-group minerals and remarks on cassiterite, columbite group minerals, and uraninite. *Int. J. Earth Sci.*, **105**, 637-657. <https://doi.org/10.1007/s00531-015-1181-3>
- Prichard H.M., Tarkian M. (1988) Platinum and palladium minerals from two PGE localities in the Shetland ophiolite complex. *Canad. Miner.*, **26**, 979-990.
- Thode H., Monster J., Dunford H. (1961) Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 159-174.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. (2019) An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ( $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ ) in sulfides with high precision. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **33**, 1722-1729. <https://doi.org/10.1002/rcm.8528>
- Yang K., Seccombe P.K. (1993) Platinum-group minerals in the chromitites from the Great Serpentine Belt, NSW, Australia. *Mineral. Petrol.*, **47**, 263-286.
- Zaccarini F., Pushkarev E., Garuti G., Kazakov I. (2016) Platinum-group minerals and other accessory phases in chromite deposits of the Alapaevsk ophiolite, Central Urals, Russia. *Minerals*, **6**, 108. <https://doi.org/10.3390/min6040108>

## REFERENCES

- Badanina I.Yu., Malitch K.N., Lord R.A., Belousova E.A., Meisel T.C. (2016) Closed-system behaviour of the Re-Os isotope system recorded in primary and secondary PGM assemblages: Evidence from a mantle chromitite at Harold's Grave (Shetland ophiolite Complex, Scotland). *Ore Geol. Rev.*, **75**, 174-185.
- Badanina I.Y., Malitch K.N., Lord R.A., Meisel T.C. (2013) Origin of primary PGM assemblage in chromitite from a mantle tectonite at Harold's Grave (Shetland ophiolite

- complex, Scotland). *Mineral. Petrol.*, **107**, 963-970.
- Badanina I.Y., Malitch K.N., Murzin V.V., Zharkova E.V., Kadik A.A. (2015) Results of experimental determination of the intrinsic oxygen fugacity of Ru-Os-Ir alloys from the Verkh-Neivinsky dunite-harzburgite massif, Middle Urals, Russia. *Geochem. Int.*, **53**(7), 658-663 (translated from *Geokhimiya*, **53**(7), 661-667). <https://doi.org/10.7868/S001675251507002X>
- Bai W., Robinson P.T., Fang Q., Yang J., Yan B., Zhang Z., Xu-Feeng Hu, Zhou M.-F., Malpas J. (2000) The PGE and base metal alloys in the podiform chromitites of the Luobusa ophiolite, Southern Tibet. *Canad. Miner.*, **38**, 585-598. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.38.3.585>
- Barkov A.Y., Shvedov G.I., Silyanov S.A., Martin R.F. (2018) Mineralogy of platinum-group elements and gold in the ophiolite-related placer of the River Bolshoy Khailyk, Western Sayans, Russia. *Minerals*, **8**, 247. <https://doi.org/10.3390/min8060247>
- Beaudoin G., Taylor B.E., Rumble III D., Thiemens M. (1994) Variations in the sulfur isotope composition of troilite from the Cañon Diablo iron meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(19), 4253-4255. doi:10.1016/0016-7037(94)90277-1
- Cabri L.J., Harris D.C., Weiser T.V. (1996) The mineralogy and distribution of Platinum Group Mineral (PGM) placer deposits of the world. *Explor. Miner. Geol.*, **5**(2), 73-167.
- Cabri L.J., Oberthür T., Keays R.R. (2022) Origin and depositional history of platinum-group minerals in placers – A critical review of facts and fiction. *Ore Geol. Rev.*, **144**, 104733. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104733>
- Cartigny P., Farquhar J., Thomassot E., Harris J.W., Wing B., Masterson A., McKeegan K., Stachel T. (2009) A mantle origin for Paleoproterozoic peridotitic diamonds from the Panda kimberlite, Slave Craton: evidence from  $^{13}\text{C}$ -,  $^{15}\text{N}$ - and  $^{33,34}\text{S}$ -stable isotope systematics. *Lithos*, **112**, 852-864.
- Chashchukhin I.S. (2019) About the genetic types of dunites in folded ultramafites areas (using the Urals as an example). *Izvestiya Ural'skogo Gosudarstvennogo Gornogo Universiteta*, **54**(2), 42-48. (In Russ.) <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2019-2-42-48>
- Chashchukhin I.S. (1999) Chromites. *Mineral deposits of the Urals*. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 51-63. (In Russ.)
- Chashchukhin I.S., Bulykin L.D., Chashchukhina V.A. (2005) On the nature of chromite mineralization in rocks of the dunite-clinopyroxenite complex of ophiolites of the Middle Urals. *Trudy IGG UrO RAN*, **152**, 353-358. (In Russ.)
- Chashchukhin I.S., Mamina V.M., Surganov A.V., Chashchukhina V.A., Bulykin L.D., Gmyra V.G. (2004) Regularities of the composition of accessory and ore-forming spinel in ultramafites of the Pervomaisky massif. *Trudy IGG UrO RAN*, **151**, 206-217. (In Russ.)
- Distler V.V., Kryachko V.V., Yudovskaya M.A. (2008) Ore petrology of chromite-PGE mineralization in the Kempirsai ophiolite complex. *Mineral. Petrol.*, **92**, 31-58 <https://doi.org/10.1007/s00710-007-0207-3>
- Garuti G., Zaccarini F. (1997) In situ alteration of platinum-group minerals at low temperature: evidence from serpentinized and weathered chromitite of the Vourinos complex, Greece. *Canad. Miner.*, **35**, 611-626.
- González-Jiménez J.M., Reich M., Camprubí A., Gervilla F., Griffin W.L., Colás V., O'Reilly S.Y., Proenza J.A., Pearson N.J., Centeno-García E.C. (2015) Thermal metamorphism of mantle chromites and the stability of noble metal nanoparticles. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **170**, 15. <https://doi.org/10.1007/s00410-015-1169-9>
- Hagen D., Weiser Th., Htay Than. (1990) Platinum-group minerals in quaternary gold placers in the upper Chindwin area of northern Burm. *Mineral. Petrol.*, **42**, 265-286.
- Harris D.C., Cabri L.J. (1991) Nomenclature of platinum-group-element alloys: review and revision. *Canad. Miner.*, **29**(2), 231-237.
- Hattori K.H., Cabri L.J., Johanson B., Zientek M.L. (2004) Origin of placer laurite from Borneo: Se and As contents, and S isotopic compositions. *Mineral. Magaz.*, **68**(2), 353-368.
- Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Budnitskiy S.Y., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V., Levitskii V.I. (2018) Precision analysis of multisulfur isotopes in sulfides by femto-second laser ablation GC-IRMS at high spatial resolution. *Chem. Geol.*, **493**, 316-326. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.006>
- Kadik A.A., Zharkova E.V., Rudashevskii N.S. Oxidation-reduction conditions for the formation of minerals (Os, Ir, Ru, Pt) and (Pt, Fe) of ultramafic complexes. *Dokl. Akad. Nauk*, **331**(3), 349-352. (In Russ.)
- Kiseleva O.N., Airiyants E.V., Belyanin D.K., Zhmodik S.M. (2020) Podiform chromitites and PGE mineralization in the Ulan-Sar'dag Ophiolite (East Sayan, Russia). *Minerals*, **10**, 141. doi:10.3390/min10020141
- Kiseleva O.N., Airiyants E.V., Belyanin D.K., Zhmodik S.M. (2022) Chemical and microstructural features of the platinum-group minerals formed at different stages of the ophiolite Ospa-Kitoy massif development (South-Eastern part of Eastern Sayan). *Ultramafic-mafic complexes: geology, structure, ore potential*. Apatity, FITs KNTs RAN Publ., 46-49. (In Russ.)
- Kiseleva O., Zhmodik S. (2017) PGE mineralization and melt composition of chromitites in Proterozoic ophiolite complexes of Eastern Sayan, Southern Siberia. *Geosci. Front.*, **8**, 721-731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsf.2016.04.003>
- Malitch K.N., Anikina E.V., Badanina I.Y., Pushkarev E.V., Khiller V.V., Belousova E.A. (2016) Chemical composition and osmium-isotope systematics of primary and secondary PGM assemblages from high-Mg chromitite of the Nurali Iherzolite, the South Urals, Russia. *Geology of Ore Deposits*, **58** (1), 1-19 (translated from *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **58**(1), 3-22). <https://doi.org/10.1134/S1075701515050037>
- Malitch K.N., Badanina I.Y., Belousova E.A., Murzin V.V., Velivetskaya T.A. (2021) Origin of Ru-Os sulfides from the Verkh-Neivinsk ophiolite massif (Middle Urals, Russia): compositional and S-Os isotope evidence. *Minerals*, **11**, 329. <https://doi.org/10.3390/min11030329>
- Malitch K.N., Melcher F., Mühlhans H. (2001) Palladium and gold mineralization in podiform chromitite at Krauthaus, Austria. *Mineral. Petrol.*, **73**, 247-277.
- Melcher F., Grum W., Thallhammer T.V., Thallhammer O.A.R. (1997) Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: a study of solid and fluid inclusions in Chromite. *J. Petrol.*, **38**(10), 1419-1458.
- Murzin V.V., Badanina I.Yu., Malitch K.N., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A. (2019a) Sulfur Isotope Composition of Ru-Os Sulfides from the Verkh-Neivinsky Dunite-

- Harzburgite Massif (Middle Urals, Russia): New Data. *Doklady Earth Sciences*, **488**(1), 1097-1099. (translated from *Dokl. Akad. Nauk*, **448**(2), 185-188). <https://doi.org/10.1134/S1028334X19090186>
- Murzin V., Chudnenko K., Palyanova G., Kissin A., Varlamov D. (2018) Physicochemical model of formation of gold-bearing magnetite-chlorite-carbonate rocks at the Karabash massif of ultramafic rocks (Southern Urals, Russia). *Minerals*, **8**(7), 306. <https://doi.org/10.3390/min8070306>
- Murzin V.V., Kisin A.Yu., Badanina I.Yu., Malitch K.N. (2019b) Platinum group minerals in placers of the Murzinsky granite-gneiss massif in the Middle Urals and the problem of the indicator role of the composition of Os-Ir-Ru minerals. *Metallogeny of ancient and modern oceans – 2019*. Miass-Ekaterinburg, Fort-Dialog-Iset' Publ., 212-216. (In Russ.)
- Murzin V.V., Kisin A.Yu., Varlamov D.A. (2015) PGM minerals from placer of the Murzinka-Adui granite gneissic complex and their possible sources. *Mineralogiya*, **1**, 34-48. (In Russ.)
- Murzin V.V., Malitch K.N., Badanina I.Yu., Varlamov D.A., Chashchukhin I.S. (2023) Mineral assemblages from chromitites of the Alapaevsk dunite-harzburgite massif (Middle Urals). *Litosphere (Russia)*, **23**(5), 740-765. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-5-740-765>
- Murzin V.V., Malitch K.N., Kisin A.Yu. (2025) Secondary platinum-group minerals from placer of the Bolshoy Sap River (Middle Urals). *Mineralogiya*, **11**(1), 6-16. (In Russ.) DOI: 10.35597/2313545X-2025-11-1-1. EDN: FPDVZT
- Murzin V.V., Sustavov S.G., Mamin N.A. (1999) Gold and platinum-group element mineralization of placer deposits of the Verkh-Neivinsky massif of Alpine-type ultrabasites (the Middle Urals), Ekaterinburg, UGGA Publ., 93 p. (In Russ.)
- Nekrasova A.A., Grishanova N.V., Azovskova O.B. (2015) Material composition of platinum group metals from loose sediments of the Aktai area (Middle Urals). *Problemy Mineralogii, Petrografii i Metallogenii*. Vyp. 18. Perm', Permskii Gos. Universitet Publ., 36-43. (In Russ.)
- Osipenko A.B., Sidorov E.G., Kostoyanov A.I., Tolstykh N.D. (2002) Chromitites of ultramafic complexes of the Valizhgen Peninsula, Koryak Highland. *Geol. Ore Depos.*, **44**(1), 69-83 (translated from *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **44**(1), 77-92).
- Prichard H.M., Tarkian M. (1988) Platinum and palladium minerals from two PGE localities in the Shetland ophiolite complex. *Canad. Miner.*, **26**, 979-990.
- Rudashevskii N.S., Kostoyanov A.I., Rudashevskii V.N. (1999) Mineralogical and isotopic evidence of the origin of massifs of the alpine-type formation (using the example of the Ust-Belsky massif, Koryak Highlands). *Zapiski Vserossiiskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, **128**(4), 11-28. (In Russ.)
- Shteinberg D.S., Chashchukhin I.S., Uimin S.G. (1990) The position of chromite mineralization in the history of the formation of alpine-type hyperbasites. Geochemistry of ore elements in basites and hyperbasites. Prediction criteria. Irkutsk, IG SO RAN Publ., 166-170. (In Russ.)
- Sidorov E.G. (2009) Platinum content of basite-hyperbasite complexes of the Koryak-Kamchatka region. Petropavlovsk-Kamchatsky, 36 p. (In Russ.)
- Oberthür T., Melcher F., Goldmann S., Wotruba H., Dijkstra A., Gerdes A., Dale C. (2016) Mineralogy and mineral chemistry of detrital heavy minerals from the Rhine River in Germany as evidence of their provenance, sedimentary and depositional history: Focus on platinum-group minerals and remarks on cassiterite, columbite-group minerals, and uraninite. *Int. J. Earth Sci.*, **105**, 637-657. <https://doi.org/10.1007/s00531-015-1181-3>
- Thode H., Monster J., Dunford H. (1961) Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **25**, 159-174.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Yakovenko V.V., Vysotskiy S.V. (2019) An improved femtosecond laser-ablation fluorination method for measurements of sulfur isotopic anomalies ( $\Delta^{33}\text{S}$  and  $\Delta^{36}\text{S}$ ) in sulfides with high precision. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **33**, 1722-1729. <https://doi.org/10.1002/rcm.8528>
- Yang K., Seccombe P.K. (1993) Platinum-group minerals in the chromitites from the Great Serpentine Belt, NSW, Australia. *Mineral. Petrol.*, **47**, 263-286.
- Zaccarini F., Pushkarev E., Garuti G., Kazakov I. (2016) Platinum-group minerals and other accessory phases in chromite deposits of the Alapaevsk ophiolite, Central Urals, Russia. *Minerals*, **6**, 108. <https://doi.org/10.3390/min6040108>
- Zhernovskiy I.V., Mochalov A.G. Genetic crystallography of hexagonal solid solutions of osmium, ruthenium and iridium as an indicator of conditions and formation. *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **41**(6), 546-561. (In Russ.)
- Zoloev K.K., Volchenko Ya.A., Koroteev V.A., Malakhov I.A., Mardirosoyan A.N., Khrypov V.N. (2001) Platinum-metal mineralization in the geological complexes of the Urals. Ekaterinburg, UGSE Publ., 199 p. (In Russ.)

УДК 553.08:549:53/54

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-5-1161-1175

## Влияние условий минералообразования на распределение примесей Ge и Ti в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля

Л. Т. Раков<sup>1</sup>, В. Ю. Прокофьев<sup>1</sup>, В. А. Коваленкер<sup>1</sup>, Е. А. Минервина<sup>1</sup>, Л. Д. Зорина<sup>2</sup>

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

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

Поступила в редакцию 25.10.2024 г., принята к печати 23.12.2024 г.

**Объект исследования.** Изучались закономерности распределения примесей Ge и Ti в золоторудном кварце. **Материал и методы.** Материалом для изучения служил кварц месторождений золота Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. Определение валовых содержаний примесей германия ( $C_{Ge}$ ) и титана ( $C_{Ti}$ ) в кварце проводилось методом LA-ICP-MS, измерение концентраций изоморфных примесей Ge и Ti в кристаллической структуре минерала осуществлялось методом ЭПР. **Результаты.** Обнаружено, что между значениями валовых концентраций  $C_{Ge}$  и  $C_{Ti}$  в кварце существует корреляционная связь, которая может иметь вид обратного или прямо пропорциональной зависимости. Показано, что в первом случае кварц при кристаллизации захватывает преимущественно ионы  $Ge^{2+}$ , а во втором случае – ионы  $Ge^{4+}$ . Рассматривается модель, согласно которой вхождение ионов  $Ge^{2+}$  в кварц происходит по механизму формирования сложных алюминиевых комплексов  $GeAl_2O_4$ . Распад таких комплексов при рекристаллизации кварца приводит к выносу из него примеси Ge и захвату примеси Ti. **Выводы.** Выдвигается предположение, что соотношение содержаний ионов  $Ge^{2+}$  и  $Ge^{4+}$  в кварце отражает их соотношение в минералообразующем растворе и связано с окислительно-восстановительной обстановкой. На этом основании вид зависимости между валовыми содержаниями примесей Ge и Ti в кварце предлагается использовать в качестве индикатора условий минералообразования.

**Ключевые слова:** золоторудный кварц, примеси Ge и Ti, ЭПР, LA-ICP-MS, окислительно-восстановительная обстановка

### Источник финансирования

Исследования проведены в рамках государственного задания ИГЕМ РАН 121041500233-0

## Influence of mineral formation conditions on the distribution of Ge and Ti impurities in quartz of Darasun gold deposits

Leonid T. Rakov<sup>1</sup>, Vsevolod Yu. Prokofiev<sup>1</sup>, Vladimir A. Kovalenker<sup>1</sup>, Elena A. Minervina<sup>1</sup>, Lidiya D. Zorina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM), RAS, 35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: rakovlt@mail.ru

<sup>2</sup>A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1a Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia

Received 25.10.2024, accepted 23.12.2024

**Research subject.** The distribution regularities of Ge and Ti 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 germanium ( $C_{Ge}$ ) and titanium ( $C_{Ti}$ ) impurities in quartz were determined by the LA-ICP-MS method; the contents of substitutional Ge and Ti impurities in the crystal lattice of the mineral were studied by the EPR method. **Results.** A correlation between the gross concentrations of  $C_{Ge}$  and  $C_{Ti}$  in quartz was determined. This correlation can take the form of an inversely proportional or directly proportional relationship. In the former case, quartz during crystallization captures predominantly  $Ge^{2+}$  ions, and, in the latter case,  $Ge^{4+}$  ions. A model according to which the entry of  $Ge^{2+}$  ions into quartz occurs through the formation of complex aluminum complexes  $GeAl_2O_4$  is considered. The disintegration of such complexes during the recrystallization of quartz leads to the removal of Ge impurity and the capture of Ti impurity. **Conclu-**

**Для цитирования:** Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Коваленкер В.А., Минервина Е.А., Зорина Л.Д. (2025) Влияние условий минералообразования на распределение примесей Ge и Ti в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля. *Литосфера*, 25(5), 1161–1175. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1161-1175>. EDN: IBTXAI

**For citation:** Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Kovalenker V.A., Minervina E.A., Zorina L.D. (2025) Influence of mineral formation conditions on the distribution of Ge and Ti impurities in quartz of Darasun gold deposits. *Lithosphere (Russia)*, 25(5), 1161–1175. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1161-1175>. EDN: IBTXAI

© Л.Т. Раков, В.Ю. Прокофьев, В.А. Коваленкер, Е.А. Минервина, Л.Д. Зорина, 2025

sions. It is suggested that the ratio of the contents of  $\text{Ge}^{2+}$  and  $\text{Ge}^{4+}$  ions in quartz reflects their ratio in the mineral-forming solution and is associated with the oxidation-reduction environment. On this basis, the type of relationship between the gross contents of Ge and Ti impurities in quartz is proposed to be used as an indicator of mineral formation conditions.

**Keywords:** gold ore quartz, Ge and Ti impurities, EPR, LA-ICP-MS, oxidation-reduction environment

#### Funding information

The research was carried out within the framework of the state assignment of IGM RAS 121041500233-0

## ВВЕДЕНИЕ

Кварц широко распространен в природе и, являясь сквозным минералом, обладает высокой устойчивостью к воздействию внешних факторов, что делает его особо ценным носителем генетической информации. В качестве генетических индикаторов обычно выбирают структурные характеристики минерала (Юргенсон, 1984).

В последнее время в этих целях часто стали использовать концентрации изоморфных примесей Al, Ge и Ti в кварце. Их образование связано внедрением ионов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в кристаллическую структуру минерала вместо ионов  $\text{Si}^{4+}$ . При радиационном облучении кварца эти ионы захватывают электроны или дырки, образуя парамагнитные Al–O<sup>•</sup>-, Ge- и Ti-центры. Регистрация указанных центров может осуществляться методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), что дает возможность количественно оценивать концентрации изоморфных примесей алюминия ( $N_{\text{Al}}$ ), германия ( $N_{\text{Ge}}$ ) и титана ( $N_{\text{Ti}}$ ) в кварце.

В предыдущих исследованиях показано, что значения этих концентраций отражают различные стороны минералообразования. В частности, установлено, что концентрации Ti-центров несут информацию о температурных условиях кристаллизации кварца (Бершов и др., 1975), а сравнительный анализ распределения изоморфных примесей позволяет выделять генетические группы кварца (Раков, Шурига, 2009), определять этапы и стадии формирования рудных месторождений (Раков и др., 2019), оценивать качество кварцевого сырья (Лютеев, Макеев, 2013; Лютеев и др., 2016) и решать другие задачи.

Эффективность использования структурных свойств кварца в геологических исследованиях зависит от изученности процессов внедрения приме-

сей Al, Ge и Ti в минерал и взаимодействия точечных дефектов друг с другом. Для примеси Al подобные вопросы рассматривались в работе (Раков и др., 2023). В ней исследовались образцы кварца золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля: Дарасун, Теремкинское и Талатуй. В этих образцах обнаружено присутствие сложных алюминиеских комплексов, возникновение которых обусловлено высокими содержаниями ионов металлов в минералообразующем растворе. Новые сведения о примеси Al в указанной работе получены благодаря комплексному изучению кварца методами ЭПР и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS).

Для примесей Ge и Ti в кварце золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля аналогичных исследований не проводилось. Между тем эти примеси способны нести не менее ценную генетическую информацию. В настоящей работе методами ЭПР и LA-ICP-MS исследуются закономерности их распределения в образцах кварца месторождений золота Дарасун, Теремкинское и Талатуй и оценивается генетическая значимость полученных результатов.

## ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАРАСУН, ТЕРЕМКИНСКОЕ И ТАЛАТУЙ

Месторождения Дарасун, Теремкинское и Талатуй, где отбирались образцы кварца для исследований, локализованы в непосредственной близости друг от друга и являются основными золоторудными месторождениями Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье). Они приурочены к блоку палеозойских магматических пород и расположены на пересечении разломов северо-восточного и северо-западного простирания. Форми-

рование месторождений происходило в результате деятельности единой магматогенно-флюидной минеральной системы юрского возраста, связанной с внедрением гранодиорит-порфиров Амуджикано-Сретенского комплекса (Тимофеевский, 1972; Прокофьев и др., 2000). Тем не менее каждое из них характеризуется рядом геолого-минералогических особенностей.

Месторождение Дарасун образует сульфидно-кварцевые жилы с турмалином и сульфидами, содержащими самородное золото. Рудные жилы и минерализованные зоны сконцентрированы вокруг субвулканической интрузии высококальциевых гранодиорит-порфиров амуджиканского комплекса юрского возраста. В периферийных областях интрузива располагаются тела эксплозивных брекчий, где кварц сцементирован с турмалином и сульфидной минерализацией.

В формировании минеральных ассоциаций рудных жил месторождения Дарасун, как и других месторождений Дарасунского рудного поля, можно выделить три основные стадии (Ляхов, Дмитриев, 1975). На месторождения Дарасун проявляются стадии: ранняя (ассоциации кварц–турмалин–пирит, кварц–арсенопирит–халькопирит), продуктивная (ассоциации кварц–пирит–халькопирит–золото, кварц–халькопирит–сфалерит–галенит–золото, галенит–матильдит–золото, кварц–блеклая руда–халькопирит–золото–электрум–пирротин, кварц–кальцит–бурнонит–самородный висмут–висмутин–айкинит–галенит–козалин–тетрадимит–золото) и пострудная (кварц–карбонат).

На Теремкинском месторождении отмечается наличие крутопадающих и пологих золотоносных сульфидно-турмалин-кварцевых жил, а также минерализованных зон. Выделяются следующие стадии формирования минеральных ассоциаций рудных жил: раннерудная (ассоциации кварц–турмалин–пирит, кварц–арсенопирит–халькопирит), продуктивная (ассоциации кварц–пирит–халькопирит–золото, кварц–халькопирит–сфалерит–галенит–золото, галенит–матильдит–золото, кварц–блеклая руда–халькопирит–золото–электрум–пирротин, кварц–кальцит–бурнонит–самородный висмут–висмутин–айкинит–галенит–козалин–тетрадимит–золото) и пострудная (кварц–карбонат) (Прокофьев и др., 2004).

В работе (Раков и др., 2019) для месторождений Дарасун и Теремкинское выделены два этапа минералообразования, протекающие в различное время и на разных глубинах.

Месторождение Талатуй представлено метасоматическими рудными телами с прожилково-вкрапленной минерализацией, которые группируются в основном в двух залежах – рудных зонах № 2 и 3. Последовательность кристаллизации минералов на месторождении носит сложный характер. На ранней стадии по реликтовым минералам

габброидов, вмещающих оруденение, развивались ортоклаз и магнетит, часто в ассоциации с пиритом, вольфрамитом, шеелитом, эпидотом, актинолитом, тремолитом, флогопитом, турмалином, рутилом, кварцем и небольшим количеством высокопробного самородного золота. На продуктивной стадии образовывались пирит, гематит, калиевый полевой шпат, мусковит, титанит, турмалин, барит, ангидрит в ассоциации с высокопробным золотом и ранним халькопиритом с молибденитом. При трещинообразовании на этой стадии формировалась халькопиритовая ассоциация с пирротинитом, сфалеритом, зигенитом, глаукоцитом, мусковитом (серицитом), кварцем, хлоритом и менее высокопробным золотом, а позднее – минералов висмута и серебра: матильдита, гессита, пильзенита, виттихенита и других с кварцем, гидромусковитом и карбонатом. На поздней стадии происходило обрастание халькопирита борнитом (иногда с пиритом), отложение карбонатов, халцедона, редко – гипса и уранинита (Прокофьев и др., 2007).

## МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ

Исследовался кварц, представляющий основные этапы рудообразования и рудные тела рассматриваемых месторождений. Геологическое описание изученных образцов кварца приведено в табл. 1. Для простоты каждому из них присвоен лабораторный номер, который использовался при построении графиков и анализе полученных данных.

Для месторождения Дарасун в перечень образцов для изучения включены пробы кварца из кварцевых жил и тел эксплозивных брекчий. Учитывалось, что на месторождении имели место две стадии рекристаллизации кварца, происходившие при разных температурах (Раков и др., 2023). По этой причине отобранные из него образцы кварца разбиты на две выборки (А и В), соответствующие разным стадиям рекристаллизации. Выборку А составляли образцы 1, 5, 11, 13 и 18, ко второй выборке относились обр. 4, 9, 12, 15, 17 и 21 (см. табл. 1). Кварц выборки А формировался при более высоких температурах и содержал повышенные концентрации сложных алюминиевых комплексов.

На две выборки были разбиты и образцы кварца из месторождения Талатуй. Одна из них отвечала рудной зоне № 3, а другая – рудной зоне № 2 месторождения. Учитывалось, что формирование кварца в этих зонах также проходило при различных термодинамических и геохимических условиях (Прокофьев и др., 2007; Раков и др., 2023).

Напротив, для месторождения Теремкинское принципиальных различий в условиях формирования кварца не выявлено (Раков и др., 2023). В соответствии с этим данное месторождение в исследованиях представлено одной выборкой кварца.



**Таблица 1.** Краткое описание образцов кварца месторождений Дарасунского рудного поля**Table 1.** Short description of samples of quartz deposits of the Darasun ore field

Проба	Лаб. №	Местоположение	Краткое описание
Месторождение Дарасун (жилы)			
75др85	1	Ж. Разведочная, гор. 160 м	Ранний кварц с пиритом и арсенопиритом
1141др86	4	Ж. Лебедевская-II, гор. 260 м	Крупнозернистый кварц. В центральной части жилы – гнезда пирита, местами турмалин
3908	5	Ж. Пирротиновая, гор. 435 м	Ранний кварц с арсенопиритом
101/05	9	Ж. Юго-Западная 2, гор. 667 м	Ранний кварц с пиритом
4074	11	Ж. Пирротиновая, 435 м	Ранний кварц с турмалином
ДВ10	12	Ж. Главная, поверхность	Кварц продуктивный с видимым золотом
1188др86	13	Ж. Лебедевская-II, гор. 210 м	Прожилки кварц-карбонат-пирит-турмалинового состава
1139др85	15	Ж. Лебедевская-II, гор. 260 м	Жила, сложенная пиритом, халькопиритом, сфалеритом, карбонатом, галенитом, кварцем
3019	16	Ж. 2 Электрическая, гор. 385 м	Поздний кварц с карбонатом
931др	17	Ж. Лебедевская-II, гор. 210 м	Турмалин-кварц-пирит-карбонатный прожилок в измененном граните
36/01	18	Отвалы Юго-Западной шахты	Кварц поздний с блеклой рудой
5ВД/94	21		Жила, сложенная кварц-пиритовым агрегатом с малым количеством турмалина
Месторождение Дарасун (эксплозивные брекчии)			
65/01	19	Юго-восточное тело брекчий	Кварц ранний, с пиритом и турмалином
72/07	20		
Месторождение Теремкинское			
106	22	Ж. Горняцкая, гор. 155 м.	Прожилки кварца с пиритом в слабоизмененных габбро с зеркалами скольжения
5/01	23	Жила № 2, гор. 205 м	Кварц-турмалиновая жила с сульфидами и золотом
1107т82	25	Ж. Горняцкая, гор. 305 м	Жила карбонат-кварц-турмалин-пирит-арсенопиритового состава
14шт87	26	Ж. Горняцкая, гор. 295 м	Жила пирит-халькопирит-кварцевого состава с примесью галенита и сульфосолей
878т82	28	Ж. Горняцкая, гор. 155 м	Карбонат-кварц-турмалин-пиритовая жила. Вмещающие породы – измененное габбро
2424шт82	29	Ж. № 2, гор. 205 м	Брекчия: обломки кварца, сцементированного раздробленным измененным габбро
11/01	31	Жила № 2, гор. 205 м	Сульфидная жила с кварцем
724/шт87	32	Рудное поле, канава 70, поверхность	Массивный молочно-белый кварц с сульфидной минерализацией
165т82	34	Ж. Горняцкая, гор. 105 м	Кварц с пиритом и халькопиритом
1239т82	35	Ж. Горняцкая, гор. 255 м	Кварц-турмалин-пирит-халькопиритовая жила
Месторождение Талатуй (рудная зона № 2)			
154/05	39	Рудная зона № 2, канава 9	Кварц продуктивный с халькопиритом и борнитом
15/10	45	Рудная зона № 2, карьер	Кварц с халькопиритом
15/10в	45в		Кварц
67/07	46		Кварцевая жила
Месторождение Талатуй (рудная зона № 3)			
33/10	37	Рудная зона 3, карьер № 2	Кварц-пиритовый прожилок
58тл84	38	Шахта, гор. 600 м, рудная зона № 2	Кварцевый прожилок с пиритом в окварцованном граните
4211тл	40	Шахта, гор. 660 м, рудная зона № 3	Кварцевые прожилки с пиритом, турмалином и видимым золотом
30/01	42	Рудная зона № 3, карьер	Кварц-турмалиновая жила с пиритом
28/10	48		Кварцевый прожилок с халькопиритом и пиритом

## ПОДХОДЫ К ПРОВЕДЕНИЮ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКА АНАЛИЗА

При решении поставленной задачи главное внимание уделялось изучению взаимосвязи между концентрациями примесей Ge и Ti в кварце, способной нести важную информацию об условиях минералообразования (Раков, Шурига, 2009). Считалось, что решающее влияние на распределение примесей Ge и Ti может оказывать рекристаллизация кварца (Раков и др., 2023). Ранее отмечалось, что она протекает после кристаллизации минерала и приводит к замене дефектных микроблоков кварца на более совершенные (Григорьев, Жабин, 1975).

Исследование взаимосвязи между концентрациями примесей проводилось отдельно – сначала для валовых содержаний  $C_{Ge}$  и  $C_{Ti}$ , а затем для концентраций изоморфных примесей  $N_{Ge}$  и  $N_{Ti}$ , локализованных в зонах совершенной кристаллической структуры.

Валовые содержания примесей Ge и Ti в каждом исследованном образце измерялись методом LA-ICP-MS на масс-спектрометре X-Series II. Препарат исследуемой пробы вводился в масс-спектрометр в потоке смеси аргона в виде аэрозоля, ионизация препарата осуществлялась в индуктивно-связанной плазме. Лазерная абляция выполнялась с помощью лазерной приставки NWR-213, диаметр кратера выжигания – 80 мкм, глубина выжигания – 35 мкм. Для расчета концентраций элементов использовалась калибровка, рассчитанная по стандартным образцам NIST-610, NIST-612, NIST-614. Порог обнаружения элементов составлял 0.1 нг/г, относительная ошибка измерений не превышала 10%.

Оценка концентраций изоморфных примесей Ge и Ti проводилась методом ЭПР с использованием навесок поликристаллического кварца, облученных электронами с энергией 7 МэВ на ускорителе. Для перевода максимального количества изоморфных примесей Ge и Ti парамагнитное состояние выбрана доза облучения, равная 10 кГр.

Спектры ЭПР Ge- и Ti-центров в исследуемых образцах кварца регистрировались на спектрометре ER-420 (“Bruker”) в диапазоне  $\lambda = 3$  см при температурах 300 и 77 К соответственно. Концентрации центров в кварце оценивались с применением образцов сравнения с известным их содержанием. Значения концентраций изоморфных примесей Ge и Ti рассчитывались по методике (Экспрессное определение..., 1991) с ошибкой не более 15%.

Исследование взаимосвязи между концентрациями примесей Ge и Ti заключалось в рассмотрении графиков зависимостей между их значениями. Таким же образом изучалось и взаимоотношение содержаний Ge- и Ti-центров. Вид графиков обоих типов определялся по линиям тренда, построенным в Excel в режиме линейной аппроксимации. При

их построении учитывался характер исследуемых процессов и выбирались случаи максимального соответствия трендовой модели исходным данным.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### Вариации валовых содержаний примесей Ge и Ti в кварце

При определении валовых содержаний примесей Ge и Ti в кварце методом LA-ICP-MS выявлен значительный разброс результатов измерений.

Для приближения полученных результатов к истинным значениям измеряемых величин использовались данные анализа нескольких зерен кварца (от 3 до 6). Оценка величин  $C_{Ge}$  и  $C_{Ti}$  проводилась по средним значениям результатов измерений. При усреднении результаты измерений, многократно превышающие другие значения, исключались из рассмотрения. Границей отсеечения служило трехкратное превышение над средним значением среди остальных содержаний. Считалось, что появление подобных выбросов обусловлено присутствием в кварце примесей Ge и Ti в форме минеральных микровключений. Число таких проб составляло не более 15% общего количества исследованных образцов кварца.

Кроме того, для повышения достоверности измерений анализ содержания Ti в кварце проводился с использованием сигналов двух его изотопов –  $^{47}Ti$  и  $^{49}Ti$ .

Принятые меры позволили уменьшить разброс результатов измерений. Так, для примеси Ge коэффициенты вариации данных анализа не превышали значения 0.33 почти в 90% случаев. Однако для примеси Ti достигнуть такого показателя не удалось. Большая часть результатов ее анализа характеризовалась коэффициентами вариации выше 0.33. Это указывало на неравномерное, зональное распределение примеси Ti в образцах кварца.

Результаты оценки значений  $C_{Ge}$  и  $C_{Ti}$  в кварце методом LA-ICP-MS даны в табл. 2.

### Спектры ЭПР и оценка концентраций изоморфных примесей Ge и Ti

Изучение спектров ЭПР показало присутствие в них различных типов парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями Ge и Ti в кварце. Ввиду этого при оценке значений  $N_{Ge}$  и  $N_{Ti}$  учитывался их состав и в первую очередь принимались во внимание парамагнитные дефекты с наиболее высокими концентрациями.

Обнаружено, что изоморфная примесь Ge образует преимущественно парамагнитные центры, известные как  $[Ge^{3+}(C)/Li]$  с ионами-компенсаторами  $Li^+$  (Maskey, 1963). Поэтому они использованы для количественного измерения concentra-

**Таблица 2.** Результаты измерений валовых содержаний ( $C_{Ge}$ ,  $C_{Ti}$ ) и концентраций изоморфных ( $N_{Ge}$ ,  $N_{Ti}$ ) примесей Ge и Ti в образцах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля, проведенных методами LA-ICP-MS и ЭПР, г/т

**Table 2.** Results of joint determinations of gross contents ( $C_{Ge}$ ,  $C_{Ti}$ ) and substitutional Ge and Ti impurities concentrations ( $N_{Ge}$ ,  $N_{Ti}$ ) in the studied quartz samples of Darasun ore field gold deposits by LA-ICP-MS and EPR methods, ppm

Проба	Лаб. №	$C_{Ge}$	$C_{Ti}$	$N_{Ge}$	$N_{Ti}$
Месторождение Дарасун (жила)					
75др85	1	7.3	17	0.14	0.6
1141др86	4	7.0	11	0.11	0.4
3908	5	13	10	0.07	0.9
101/05	9	6.0	15	0.05	0.5
4074	11	3.0	26	0.07	0.9
ДВ10	12	13	<п/о.	0.05	<0.1
1188др86	13	6.0	14	0.10	0.6
1139/85	15	12	10	0.07	0.4
3019	16	8.3	49	0.09	1.0
931др	17	5.7	14	0.10	0.5
36/01	18	6.7	14	0.13	0.7
5ВД/94	21	5.0	9.0	0.13	0.3
Месторождение Дарасун (эксплозивная брекчия)					
65/01	19	5.7	41	0.19	3.9
72/07	20	8.0	158	0.17	4.8
Месторождение Теремкинское					
106	22	2.0	26	0.02	0.3
5/01	23	2.3	16	0.03	0.2
1107/т82	25	5.0	13	0.10	0.5
14шт87	26	1.7	12	0.04	0.2
878т82	28	2.0	13	0.02	0.1
2484шт82	29	4.7	11	0.04	<0.1
11/01	31	3.0	15	0.06	0.4
724шт87	32	2.0	16	0.06	0.5
165т82	34	3.0	13	0.09	0.4
1239т82	35	6.0	10	0.12	1.3
Месторождение Талатуй (рудная зона № 2)					
154/05	39	5.0	45	0.91	3.1
15/10	45	7.0	42	0.92	1.6
15/10в	45в	3.0	47	0.50	5.5
67/07	46	2.0	52	0.40	6.2
Месторождение Талатуй (рудная зона № 3)					
33/10	37	2.0	9.0	0.07	0.5
58тл84	38	4.3	61	0.17	1.7
4211тл	40	2.0	8.0	0.13	0.5
30/01	42	2.3	13	0.05	0.3
28/10	48	4.7	69	0.32	3.2

ций изоморфной примеси Ge. Спектр ЭПР центров  $[Ge^{3+}(C)/Li]$  приведен на рис. 1а.

Изоморфная примесь Ti в исследованных образцах кварца представлена парамагнитными центрами  $[TiO_4/Li^{+}]^0$  и в меньшей степени  $[TiO_4/H^{+}]^0$  (Wright et al., 1963). Для первого из них ионом-компенсатором

служит  $Li^{+}$ , а для второго –  $H^{+}$ . Содержание изоморфной примеси Ti оценивалось по их суммарной концентрации. Спектры ЭПР этих центров, часто обозначаемых как Ti(Li) и Ti(H), демонстрируются на рис. 1б.

Значения концентраций  $N_{Ge}$  и  $N_{Ti}$  в образцах кварца приводятся в табл. 2.

### Взаимосвязь между валовыми содержаниями примесей Ge и Ti в кварце

Установлено, что валовые содержания примесей Ge и Ti в образцах исследованного кварца изменяются закономерным образом. Характер этой взаимосвязи различен для образцов кварца разных выборок.

Для кварца рудной зоны № 3 месторождения Талатуй наблюдается линейная зависимость величин  $C_{Ge}$  от значений  $C_{Ti}$ . На графике  $C_{Ge}(C_{Ti})$  она описывается прямой линией 1 с положительным углом наклона (рис. 2). Для всех других выборок кварца зависимости между концентрациями примесей обратно пропорциональны.

В случаях образцов кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй и кварца месторождения Дарасун графику зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  отвечают прямые линии с близкими отрицательными углами наклона (линии 2–4 на рис. 2). Причем выборкам А и В кварца из месторождения Дарасун соответствуют разные прямые линии (линии 3 и 4).

Для кварца месторождения Теремкинское, представленного наибольшим числом образцов, график зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  также может быть описан прямой линией практически с тем же углом наклона (линия 5 на рис. 2).

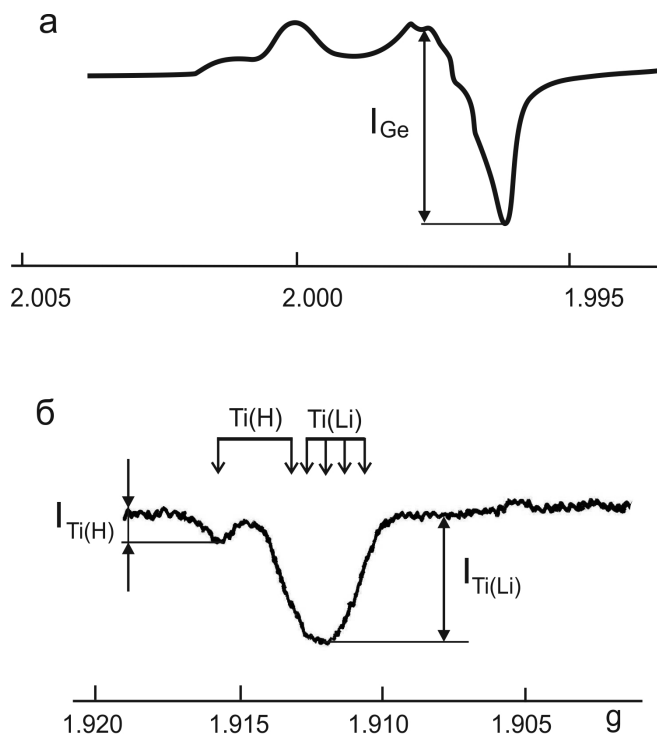
При построении графиков зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  не учитывались образцы кварца 19, 20 и 16, отобранные на месторождении Дарасун, и обр. 22 из месторождения Теремкинское. В работе (Раков и др., 2023) указывалось, что они имеют особую природу образования.

Образцами 19 и 20 (ромбы на рис. 2) представлены эксплозивные брекчии месторождения Дарасун. Ранее показано, что им свойственна генетическая двойственность (Раков и др., 2019). По характеру распределения изоморфных примесей Ge и Ti эти образцы могут быть отнесены к первичному магматогенному кварцу, сформированному при внедрении интрузии (Раков и др., 2024), а по распределению валовых содержаний примесей Al и Li проявляют близость к кварцу месторождения Талатуй (Раков и др., 2023).

Образцы 16 и 22 содержат аномально высокие валовые содержания Al и Li (Раков и др., 2023). Причиной обогащения образцов 16 и 22 примесями является перекристаллизация кварца. Об этом свидетельствуют изменения в породах и рудах, из которых выбраны образцы. Механизмы столь стремительного обогащения кварца примесями при перекристаллизации требуют отдельного рассмотрения.

### Взаимосвязь между концентрациями изоморфных примесей Ge и Ti

Существование корреляционной связи для концентраций изоморфных примесей Ge и Ti в квар-



**Рис. 1.** Спектры ЭПР парамагнитных центров, связанных с изоморфными примесями Ge (а) и Ti (б), в поликристаллических образцах исследованного кварца.

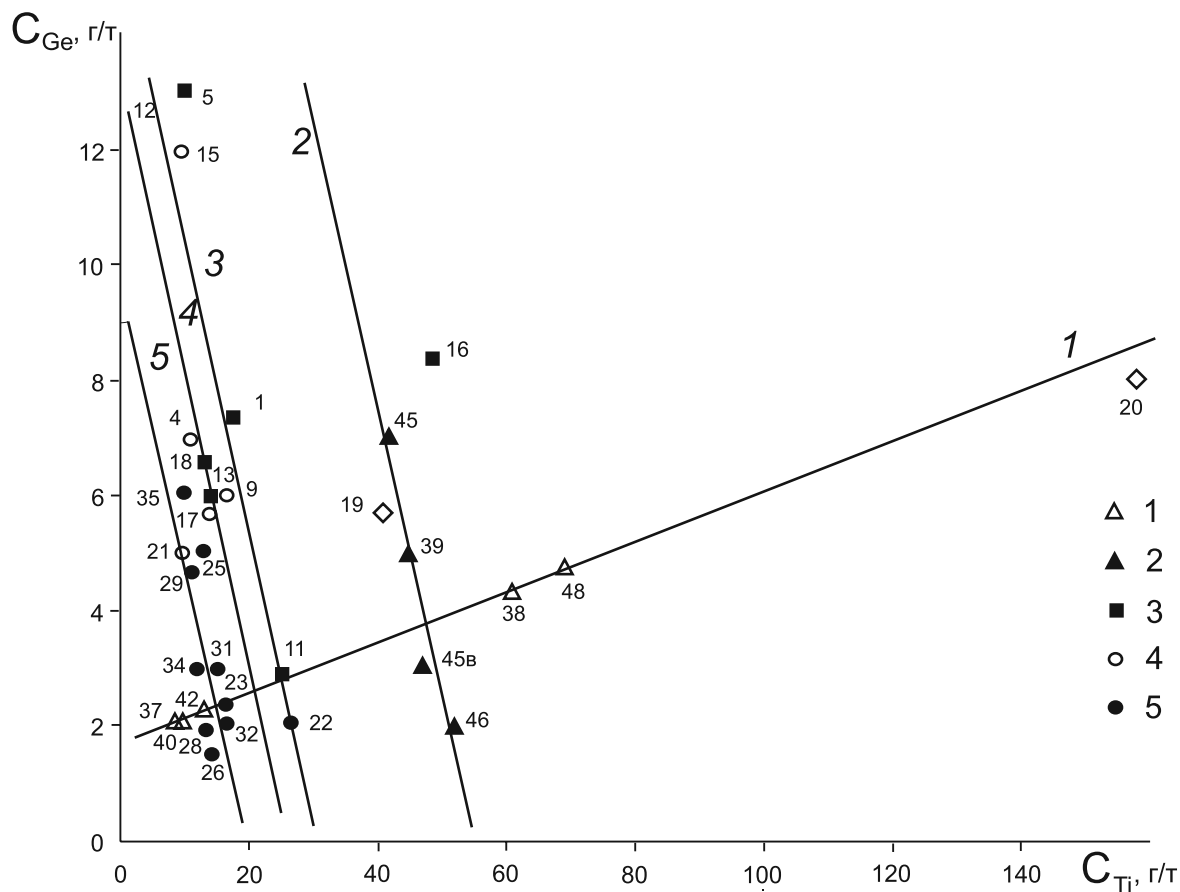
Стрелками указаны положения линий сверхтонкой структуры спектров ЭПР центров Ti(Li) и Ti(H).

**Fig. 1.** EPR spectrum of paramagnetic centers associated with substitutional Ge (a) and Ti (б) impurities in polycrystalline samples of the studied quartz.

The arrows indicate EPR hyperfine structure of the centers Ti (Li) and Ti (H).

це отмечалось ранее (Раков, Шурига, 2009). Для месторождений Дарасун и Теремкинское она наблюдается для каждого из этапов минералообразования, а для месторождения Талатуй может носить сравнительно сложный характер (Раков и др., 2019). В настоящей работе изучение этой связи продолжено и главное внимание уделялось выяснению положения графиков зависимостей  $N_{Ge}(N_{Ti})$  относительно осей координат.

Установлено, что для кварца месторождений Дарасун и Теремкинское графики зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  пересекают начало координат. Об их виде можно судить по графику для месторождения Теремкинское, построенному по результатам настоящих и предыдущих исследований (Раков и др., 2019) (рис. 3). Результатам, полученным ранее, отвечают точки, номера которых отсутствуют в списке лабораторных номеров (см. табл. 1 и 2). Одновременно с этим график зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  для



**Рис. 2.** График зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  для образцов кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля. 1 – Талатуй, рудное поле № 3; 2 – Талатуй, рудное поле № 2; 3 – Дарасун, выборка А; 4 – Дарасун, выборка В; 5 – Теремкинское.

**Fig. 2.** Graph of the dependence  $C_{Ge}(C_{Ti})$  for quartz samples from gold deposits of the Darasun ore field.

1 – Talatui, ore zone No. 3; 2 – Talatui, ore zone No. 2; 3 – Darasun, sample group A; 4 – Darasun, sample group B; 5 – Teremkinskoe.

кварца рудной зоны № 3 месторождения Талатуй не проходит через начало координат, а отсекает от оси ординат некоторый отрезок (рис. 4).

### ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Физический смысл графиков  $N_{Ge}(N_{Ti})$  и  $C_{Ge}(C_{Ti})$ .** Графики  $N_{Ge}(N_{Ti})$  и  $C_{Ge}(C_{Ti})$  дают возможность исследовать поведение примеси Ge при рекристаллизации кварца.

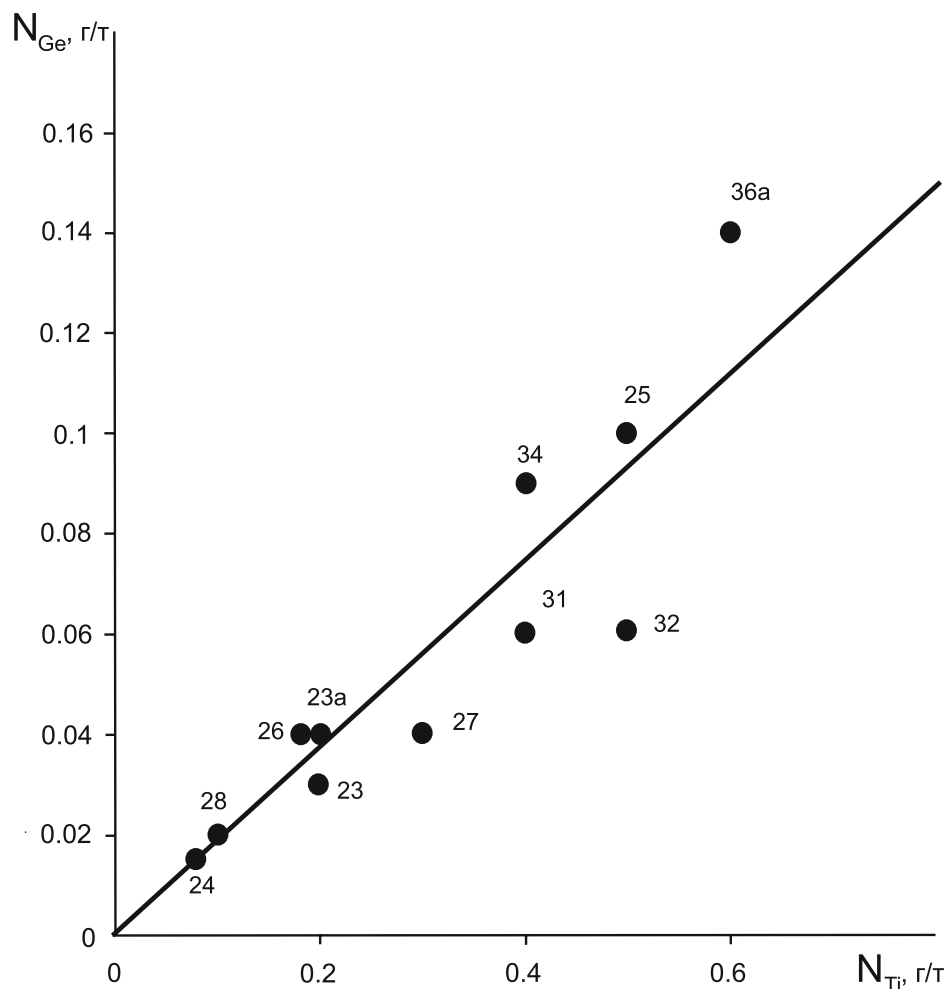
Действительно, главным фактором, влияющим на развитие рекристаллизации, является температура (Urai et al., 1986). Чем она выше, тем более глубокие структурные преобразования происходят в кварце и тем выше степень его рекристаллизации. Но значение температуры может оцениваться по содержанию изоморфной примеси титана  $N_{Ti}$  в минерале (Бершов и др., 1975). Поэтому график  $N_{Ge}(N_{Ti})$  по существу описывает поведение концен-

трации изоморфной примеси Ge при повышении степени рекристаллизации кварца.

Близкий физический смысл имеет график функции  $C_{Ge}(C_{Ti})$ . Здесь в качестве аргумента выступает валовое содержание Ti в кварце, которое также увеличивается с ростом температуры его образования (Wark, Watson, 2006). Вследствие этого график зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  демонстрирует изменение валового содержания примеси Ge с ростом степени рекристаллизации кварца.

Совместное использование зависимостей  $N_{Ge}(N_{Ti})$  и  $C_{Ge}(C_{Ti})$  позволяет сравнить поведение концентрации изоморфной примеси Ge и всего германия в кварце при рекристаллизации, что важно для выяснения характера структурных преобразований.

**Причина появления графиков  $C_{Ge}(C_{Ti})$  с отрицательным углом наклона.** Угол наклона графиков зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  отражает специфику процессов, протекающих в кварце при рекристаллизации.



**Рис. 3.** График зависимости между содержаниями изоморфных примесей Ge и Ti в кварце месторождения Теремкинское (поздний этап минералообразования).

**Fig. 3.** Graph of the relationship between the contents of substitutional Ge and Ti impurities in quartz from the Teremkinskoye deposit (late stage of mineral formation).

Положительный угол наклона свидетельствует о поступлении в кварц при рекристаллизации примесей Ge и Ti и формировании ими неких структурных дефектов. Иллюстрацией подобного случая выступает прямая линия 1 на рис. 2.

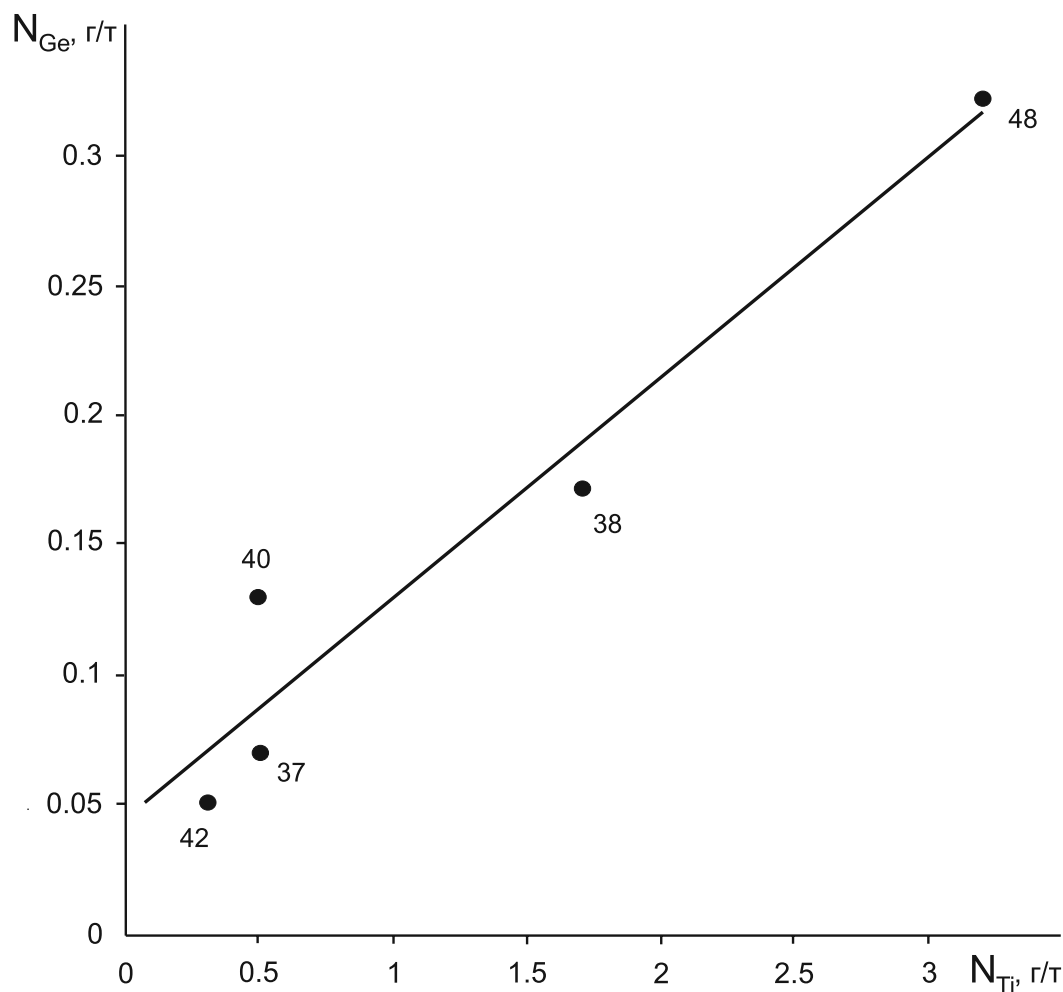
Отрицательный угол наклона графика  $C_{Ge}(C_{Ti})$  показывает, что структурные дефекты с участием Ge формировались еще при кристаллизации кварца, а при последующей рекристаллизации претерпевали трансформацию. Поэтому можно считать, что прямые линии 2–5 на рис. 2 соответствуют процессу преобразования уже имеющихся структурных дефектов, в котором за счет уменьшения содержания Ge увеличивается содержание Ti. Так как соотношение атомных масс Ge и Ti равно 1.5, то при наблюдаемом тангенсе угла наклона прямых, в среднем равном  $-0.5$ , каждый структурный дефект при трансформации должен был приобре-

тать три атома титана взамен каждого утерянного атома германия.

Отсюда следует вывод, что исходный структурный дефект содержал атом германия, а дефект, образованный после трансформации, имеет в своем составе три атома титана.

Возникает вопрос о валентности ионов Ge, входящих в состав исходных структурных дефектов. Известно, что Ge в соединениях проявляет переменную валентность. Наиболее распространенными из них являются валентности II и IV. Валентность IV имеют изоморфные ионы Ge, содержание которых в кварце оценивается значениями  $N_{Ge}$ . Учитывая, что  $N_{Ge}$  во много раз меньше валовых концентраций германия  $C_{Ge}$  (см. табл. 2), разумно предположить, что ионы Ge, принадлежащие исходным структурным дефектам, имеют валентность II. Видимо, поэтому атомы Ge, освобожда-





**Рис. 4.** График зависимости между содержаниями изоморфных примесей Ge и Ti в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй.

**Fig. 4.** Graph of the relationship between the contents of substitutional Ge and Ti impurities in quartz from the Talatui deposit, ore zone No. 3.

ющиеся при трансформации, не могут внедряться в кристаллическую структуру кварца и способствовать росту значений  $N_{Ge}$ .

Получение более полной информации об исходных структурных дефектах не представляется возможным. Однако можно допустить, что их основу составляет примесь Al, наиболее распространенная в кварце. Как показывают исследования, практически все сложные структурные дефекты в кварце связаны с этой примесью (Машковцев, 2009). Чтобы понять суть процесса обмена атомов Ge на атомы Ti при распаде таких дефектов, необходимо рассмотреть основную форму нахождения примеси Al в кварце.

**Сложные алюминиевые комплексы в кварце.** В работе (Раков и др., 2023) отмечалось, что преобладающая часть примеси Al в кварце обусловлена сложными алюминиевыми комплексами, образующимися при кристаллизации минерала. Предложе-

на гипотеза, согласно которой каждый из комплексов состоит из трех ионов  $Al^{3+}$  и одного иона-компенсатора  $H^+$  или  $Li^+$ , т. е. может рассматриваться как кластер  $HA_3O_5$  или  $LiA_3O_5$  в структуре кварца. Присутствие комплексов  $HA_3O_5$  обнаружено практически во всех образцах кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля, а комплексов  $LiA_3O_5$  – только в образцах кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй.

Ввиду широкого распространения сложных алюминиевых комплексов в исследованных образцах кварца можно полагать, что именно с ними могут быть связаны структурные дефекты, в преобразовании которых участвуют примеси Ge и Ti. Строение сложных алюминиевых комплексов до сих пор неизвестно. Однако полученные в настоящей работе результаты позволяют высказать на этот счет некоторые соображения.

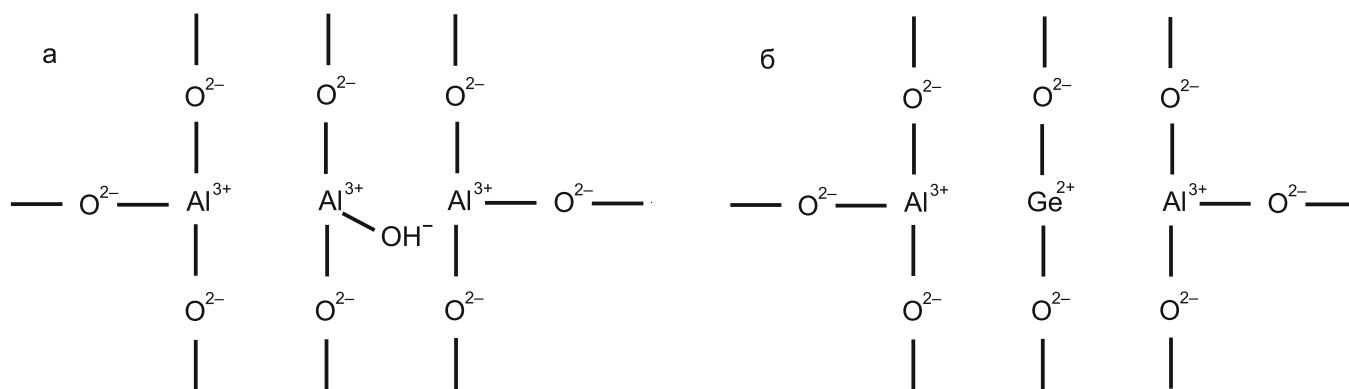


Рис. 5. Предполагаемая схема строения сложных алюминиевых комплексов  $HA1_3O_5$  (a) и  $GeAl_2O_4$  (б) в кварце.

Fig. 5. Probable models of compound aluminum complexes  $HA1_3O_5$  (a) and  $GeAl_2O_4$  (б) in quartz.

**Возможное строение сложных алюминиевых комплексов.** Результаты проведенных исследований получают объяснение, если считать, что сложный алюминиевый комплекс представляет собой цепочку из трех кремнекислородных тетраэдров, в которых ионы  $Si^{4+}$  замещены ионами  $Al^{3+}$ . При этом в среднем тетраэдре ион  $Al^{3+}$  имеет валентные связи с двумя мостиковыми кислородами и гидроксильной группой OH (рис. 5a). При высоком содержании лития в кварце средний дефектный тетраэдр может захватывать ион  $Li^+$  и тогда валентную связь с ионом  $Al^{3+}$  образует группа O(Li).

Не исключено, что именно колебания OH и O(Li) групп, связанных с комплексами  $HA1_3O_5$  и  $LiAl_3O_5$ , регистрируются методом инфракрасной Фурье спектроскопии (Штенберг, 2014). Поскольку с этими комплексами связана основная часть Al в кварце, то они могут вносить доминирующий вклад в ИК спектр, отвечающий группировкам Al–OH и Al–O(Li).

Если изложенные суждения верны, то возможна третья модификация сложных алюминиевых комплексов. Она реализуется, когда вместо ионов  $Al^{3+}$ , расположенных в середине цепочек, захватываются ионы  $Ge^{2+}$ , не требующие присутствия гидроксильных групп. Вероятность подобного замещения подтверждается результатами работы (Weil, 1971). В ней показано, что при наличии двух некомпенсированных валентных связей атомов кислорода ионы  $Ge^{2+}$  способны занимать место ионов  $Si^{4+}$  в структуре кварца.

Предполагаемую модификацию сложных алюминиевых комплексов можно обозначить как  $GeAl_2O_4$ . Их вероятное строение иллюстрируется на рис. 5б. Как и другие сложные алюминиевые комплексы, они образуются при кристаллизации кварца, а при последующей рекристаллизации претерпевают распад.

Из сказанного следует, что вместо одного разрушенного комплекса  $GeAl_2O_4$  в кристаллической решетке кварца появляется цепочка из трех изоморфных ионов  $Ti^{4+}$ . Видимо, такая последовательность событий и отвечает процессу, описываемому линиями 2–5 на графике зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  (см. рис. 2).

Вероятно, в этом кроется причина неравномерного распределения примеси Ti в кварце. Она обусловлена внедрением Ti в кварц лишь в зонах локализации комплексов  $GeAl_2O_4$ , количество которых ограничено. Для примеси Ge связь с этими зонами носит временный характер. После распада комплексов  $GeAl_2O_4$  ионы германия покидают их и диффундируют в минерале. Очевидно, поэтому примесь Ge имеет более равномерное распределение в кварце, чем примесь Ti.

**Стабильность и распространенность комплексов  $GeAl_2O_4$ .** Анализ полученных данных указывает на то, что сложные алюминиевые комплексы  $GeAl_2O_4$  в кварце при рекристаллизации распадаются быстрее, чем комплексы  $HA1_3O_5$ . Об этом свидетельствует частичное разрушение комплексов  $GeAl_2O_4$  в образцах низкотемпературного кварца месторождения Дарасун (выборка В) и кварца месторождения Теремкинское (линии 4 и 5 на рис. 2), в то время как распада комплексов  $HA1_3O_5$  в них не происходит (Раков и др., 2023).

О первоначальном содержании примеси Ge, захваченной образцами кварца при кристаллизации, можно судить по длине отрезков, отсекаемых прямыми 2–5 от оси ординат. В самом деле, значение  $N_{Ti} \approx 0$  отвечает кварцу, образованному при достаточно низких температурах, когда рекристаллизация проявлена слабо. Поэтому положение графиков на рис. 2 показывает, что для кварца рудной зоны № 2 месторождения Талатуй первоначальное содержание примеси Ge достигало значения 28 г/т, для кварца выборки А и В месторождения Дара-

сун – 15 и 13 г/т соответственно, а для кварца месторождения Теремкинское – 10 г/т.

Из исследованных образцов кварца значение  $N_{Ti} \approx 0$  имеет только обр. 12 из месторождения Дарасун (см. табл. 2). Все остальные образцы подвергались рекристаллизации, и в них наблюдается многократное уменьшение первоначального содержания примеси Ge. Как видно из рассмотрения графика  $C_{Ge}(C_{Ti})$  на рис. 2, точки на правом краю прямых линий 2, 3 и 5 опускаются до значений, близких к величине  $C_{Ge} \leq 2$  г/т. Это намного меньше первоначальных содержаний примеси Ge в этих образцах кварца. Отсюда ясно, что почти вся примесь Ge в них связана с комплексами  $GeAl_2O_4$ , распад которых описывает указанный график.

Исходя из полученной оценки, можно найти долю комплексов  $GeAl_2O_4$  в общем содержании сложных алюминиевых комплексов в кварце. Для этого необходимо учитывать следующее. Так как со сложными алюминиевыми комплексами связана почти вся примесь Ge, то количество атомов Ge в изученном кварце примерно равно числу комплексов  $GeAl_2O_4$ . Далее ввиду того, что в комплексах  $GeAl_2O_4$  содержится по два атома Al, а в комплексах  $HA_3O_5$  – по три, полное количество атомов Al в кварце приблизительно равно сумме удвоенного числа комплексов  $GeAl_2O_4$  и утроенного числа комплексов  $HA_3O_5$ .

С учетом сказанного по значениям  $C_{Ge}$  (см. табл. 2) и валовым содержаниям алюминия  $C_{Al}$ , приведенным в работе (Раков и др., 2023), легко рассчитать соотношение концентраций комплексов  $GeAl_2O_4$  и  $HA_3O_5$  для каждого из образцов. Результаты расчетов показывают, что это отношение приблизительно равно 8% для обр. 12 и не превышает 1–2% для образцов кварца с  $C_{Ge} \leq 2$  г/т. Таким образом, концентрации комплексов  $GeAl_2O_4$  в изученных образцах кварца на 1–2 порядка ниже содержания комплексов  $HA_3O_5$ .

Как видим, концентрация комплексов  $GeAl_2O_4$  слишком мала, чтобы примесь Al, входящая в их состав, могла повлиять на закономерности образования и распада комплексов  $HA_3O_5$ , установленные в работе (Раков и др., 2023). Вместе с тем количество комплексов  $GeAl_2O_4$  оказывается достаточно большим, чтобы содержания примесей Ge и Ti, возникающих при их образовании и распаде, доминировали в кварце. Все другие формы нахождения примесей Ge и Ti в кварце менее распространены и не способны оказать влияние на характер зависимости  $C_{Ge}(C_{Ti})$  (линии 2–5 на рис. 2).

**Условия, необходимые для образования комплексов  $GeAl_2O_4$  в кварце.** Сложные алюминиевые комплексы  $GeAl_2O_4$  могут возникать в кварце, если в минералообразующем растворе содержались ионы  $Ge^{2+}$ . Поэтому связь основной части примеси Ge с комплексами  $GeAl_2O_4$  является признаком того, что концентрация ионов  $Ge^{2+}$  ( $C_{Ge^{2+}}$ ) в рас-

творе намного превышало содержание ионов  $Ge^{4+}$  ( $C_{Ge^{4+}}$ ), т. е.  $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \gg 1$ .

При соблюдении указанного условия в кварц при кристаллизации не могут в заметных количествах внедряться ионы  $Ge^{4+}$ , концентрация которых в растворе мала. В результате в кварце исчезает возможность формирования изоморфной примеси Ge, регистрируемой методом ЭПР. Очевидно, этими обстоятельствами объясняется прохождение графиков зависимости  $N_{Ge}(N_{Ti})$  через начало координат (см. рис. 3). Оно демонстрирует, что при отсутствии рекристаллизации, когда  $N_{Ti} \approx 0$ , концентрация изоморфной примеси  $N_{Ge} \approx 0$ .

**Вхождение ионов  $Ge^{4+}$  в кварц при кристаллизации.** Если минералообразующая среда способствует переходу ионов германия в более устойчивое четырехвалентное состояние, то наблюдается обратное соотношение:  $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$ . Вследствие этого образование комплексов  $GeAl_2O_4$  при кристаллизации кварца прекращается.

Вместо него открывается другой канал внедрения примеси германия в кварц при кристаллизации. Он обусловлен прямым вхождением ионов  $Ge^{4+}$  в упорядоченную кристаллическую структуру минерала вместо  $Si^{4+}$  и образованием изоморфной примеси Ge, регистрируемой методом ЭПР. Этому способствует меньший, по сравнению с  $Ge^{2+}$ , ионный радиус (0.44 вместо 0.65 Å) (Бокий, 1960) и одинаковая с ионами  $Si^{4+}$  валентность.

С учетом сказанного логично предположить, что линия 1 на графике  $C_{Ge}(C_{Ti})$  (см. рис. 2) отвечает процессу кристаллизации кварца в минералообразующей среде с  $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$ .

Действительно, линия 1 описывает поведение примеси Ge в кварце рудной зоны № 3 месторождения Талатуй, для которого при  $N_{Ti} \approx 0$  наблюдается концентрация изоморфной примеси  $N_{Ge} = 0.05$  г/т (см. рис. 4). Но эта примесь может образоваться, если кристаллизация кварца осуществлялась из раствора, характеризующегося соотношением  $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$ .

Более того, положительный угол наклона линии 1 свидетельствует о процессе дальнейшего обогащения кварца изоморфной примесью Ge при рекристаллизации. Преимущественное участие в нем должно принадлежать ионам  $Ge^{4+}$ , так как ионы  $Ge^{2+}$  не совместимы с упорядоченной кристаллической структурой и при рекристаллизации выносятся из кварца.

Обращает на себя внимание малая длина отрезка, отсекаемого линией 1 на рис. 2 от оси ординат. Она отвечает значению  $C_{Ge} \approx 1.7$  г/т, что многократно меньше длин отрезков, отсекаемых линиями 2–5 на том же рисунке. Это означает, что при кристаллизации в минералообразующей среде с  $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \gg 1$  в кварц Дарасунского рудного поля входит гораздо больше примеси Ge, чем при кристаллизации из раствора с  $C_{Ge^{2+}}/C_{Ge^{4+}} \ll 1$ .

**Генетическое значение примесей Ge и Ti в кварце.** Полученные данные позволяют оценить влияние геохимической обстановки на формирования комплексов  $\text{GeAl}_2\text{O}_4$  в кварце.

Известно, что для германия переход от валентности IV к II легче протекает в восстановительной среде, а обратный переход – в окислительной (Химия элементов...). Это дает основание предполагать, что присутствие в минералообразующем растворе ионов  $\text{Ge}^{2+}$ , как и ионов других металлов в низшей валентности ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.), можно рассматривать в качестве критерия восстановительной обстановки. В целом же валентность ионов германия в растворе определяется кислотностью–щелочностью и окислительно-восстановительным потенциалом среды минералообразования.

Поэтому закономерно допустить, что наличие в кварце комплексов  $\text{GeAl}_2\text{O}_4$  и, соответственно, появление графиков  $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$  с отрицательным углом наклона являются следствиями кристаллизации кварца в восстановительной среде. Только в этом случае ионы  $\text{Ge}^{2+}$  могут доминировать в минералообразующем растворе и будет выполняться соотношение  $C_{\text{Ge}^{2+}}/C_{\text{Ge}^{4+}} \gg 1$ . Стоит отметить, что для эндогенных процессов кристаллизация в восстановительной среде является характерной, потому как кварц обычно входит в состав кислых магматических пород.

Из тех же соображений следует заключить, что отсутствие комплексов  $\text{GeAl}_2\text{O}_4$  в кварце и возникновение графиков  $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$  с положительным углом наклона могут рассматриваться как свидетельство кристаллизации минерала в окислительной среде. Данный случай характеризуется преобладающей ролью ионов  $\text{Ge}^{4+}$  в минералообразующем растворе и справедливостью соотношения  $C_{\text{Ge}^{2+}}/C_{\text{Ge}^{4+}} \ll 1$ .

На основе изложенного допущения проводилась оценка окислительно-восстановительных условий кристаллизации кварца на золоторудных месторождениях Дарасунского рудного поля. Из анализа углов наклона графиков  $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$  на рис. 2 получено, что кварц рудной зоны № 3 месторождения Талатуй формировался в окислительной среде, а кварц месторождений Дарасун, Теремкинское и рудной зоны № 2 месторождения Талатуй кристаллизовался в восстановительной обстановке.

Существование различных окислительно-восстановительных обстановок на месторождении Талатуй подтверждается образованием магнетита на ранней стадии формирования минеральных ассоциаций рудных жил и гематита – на продуктивной стадии. Как известно, гематит образуется в окислительной среде, а магнетит формируется в более восстановительных условиях.

**Миграция германия из кварца.** Способность кварца, образованного в восстановительной среде, сбрасывать примесь Ge при рекристаллизации имеет геохимическое значение. Дело в том, что гер-

маний является рассеянным элементом, а его распространенность в горных породах обычно не превышает  $1.5 \cdot 10^{-4} \%$  (Краткий справочник..., 1970). В кварце, как следует из полученных результатов, могут накапливаться концентрации Ge, в десятки раз превышающие фоновые значения. Поэтому вынос таких количеств Ge из кварца может создавать аномалии в распределении этого элемента в горных породах.

Неструктурные атомы Ge, появившиеся в результате распада комплексов  $\text{GeAl}_2\text{O}_4$ , скорее всего, накапливаются в демпферных зонах кварца, где концентрируются другие избыточные примеси (Раков и др., 2016). Поскольку при повышенных температурах такие зоны переходят в вязкотекучее состояние, то атомы Ge в них приобретают высокую подвижность, способствующую выносу примеси из кварца.

Таким образом, при взаимодействии горных пород с метеорными водами примесь германия может покидать демпферные зоны кварца и участвовать в миграции химических элементов в подземной гидросфере. Данная схема миграции подтверждается аномально высокими содержаниями примеси Ge в демпферных зонах кварца (Раков и др., 2016), а также связью повышенных содержаний Ge в термальных водах с присутствием кварца во вмещающих породах (Dobrzyński et al., 2023).

## ВЫВОДЫ

1. При исследовании кварца месторождений золотодарасунского рудного поля методом LA-ICP-MS установлен сложный характер взаимосвязи между валовыми содержаниями Ge и Ti. Обнаружено, что зависимость  $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$  может быть прямо и обратно пропорциональной. Результаты изучения кварца методом ЭПР показывают, что в первом случае кварц при кристаллизации захватывает главным образом ионы  $\text{Ge}^{4+}$ , а во втором – ионы  $\text{Ge}^{2+}$ .

2. Предложена модель внедрения ионов  $\text{Ge}^{2+}$  в кварц при кристаллизации. Показано, что они способны внедряться в кристаллическую структуру кварца в виде фрагментов сложных алюминиевых комплексов  $\text{GeAl}_2\text{O}_4$ . Последние обладают меньшей стабильностью, чем известные комплексы  $\text{HAl}_3\text{O}_5$  и  $\text{LiAl}_3\text{O}_5$ , и во много раз уступает им по степени распространенности.

3. Анализ полученных данных свидетельствует, что обратно пропорциональная зависимость  $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$  обусловлена замещением атомов Ge, захваченных кварцем при кристаллизации, атомами Ti, поступающими в минерал на стадии рекристаллизации. Прямо пропорциональная зависимость  $C_{\text{Ge}}(C_{\text{Ti}})$  вызвана синхронным внедрением атомов Ge и Ti в кварц при рекристаллизации.

4. С учетом того, что ионы  $\text{Ge}^{2+}$  обладают повышенной стабильностью в восстановительной сре-

де, а ионы  $\text{Ge}^{4+}$  устойчивы в окислительной обстановке, делается предположение, что соотношение  $\text{C}_{\text{Ge}^{2+}}/\text{C}_{\text{Ge}^{4+}}$  в растворе может использоваться для оценки окислительно-восстановительных свойств среды кристаллизации кварца. Исходя из этого, появление обратно пропорциональной зависимости  $\text{C}_{\text{Ge}}(\text{C}_{\text{Ti}})$  для кварца следует считать признаком восстановительных условий минералообразования, а наличие прямо пропорциональной зависимости может служить показателем окислительных условий.

Реализация первого случая может быть также установлена по пересечению графиком  $\text{N}_{\text{Ge}}(\text{N}_{\text{Ti}})$  начала координат, а второго случая – по отсутствию такого пересечения.

5. Применение разработанных критериев на исследуемых геологических объектах позволило выяснить, что формирование кварца месторождений Дарасун, Теремкинское и рудной зоны № 2 месторождения Талатуй проходило в восстановительной обстановке, а кварц рудной зоны № 3 месторождения Талатуй образован в окислительной среде.

6. Установлено, что в кварце золоторудных месторождений Дарасунского рудного поля могут присутствовать значительные количества германия. После разрушения сложных алюминиевых комплексов  $\text{GeAl}_2\text{O}_4$  эта примесь вытесняется из минерала в окружающее пространство. Миграция германия из кварца должна учитываться при исследованиях закономерностей распределения рассеянных элементов в земной коре.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бершов Л.В., Крылова М.Д., Сперанский А.В. (1975) Электронно-дырочные центры  $\text{O}^-$ - $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в кварце как показатель температурных условий регионального метаморфизма. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (10), 113-117.
- Бокий Г.В. (1960) Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 367 с.
- Григорьев Д.П., Жабин А.Г. (1975) Онтогения минералов. М.: Наука, 339 с.
- Краткий справочник по геохимии. Г.В. Войткевич и др. (1970) М.: Недра, 280 с.
- Лютюев В.П., Макеев А.Б. (2013) Структурные элементы-примеси в кварце песчаников Пижемской депрессии (Средний Тиман). *Литосфера*, (4), 110-120.
- Лютюев В.П., Терехов Е.Н., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю. (2016). Первые данные о составе и спектроскопии кварцосодержащих пород острова Большой Тютерс. *Изв. высших учебных заведений. Геология и разведка*, (3), 19-27.
- Ляхов Ю.В., Дмитриев Л.К. (1975) Физико-химические условия минералообразования на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье) по включениям в минералах. *Минерал. сб. Львов. ун-та*, (29), вып. 4, 17-22.
- Машковцев Р. И. (2009). Структура и электронное состояние собственных дефектов и примесей в кристаллах кварца, берилла и КТА по данным электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии. Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т геологии и минералогии СО РАН, 320 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 золото-сульфидного месторождения Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия). *Геология руд. месторождений*, **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). *Геология руд. месторождений*, **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). *Геология руд. месторождений*, **49**(1), 37-76.
- Раков Л.Т., Дубинчук В.Т., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. (2016) Подвижные примеси в кварце Карело-Кольского региона. *Тр. КарНЦ. Сер. Геология докембрия*, (10), 100-118. <https://doi.org/10.17076/geo377>
- Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Зорина Л.Д. (2019) Элементы-примеси в кварце месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье, Россия): данные электронного парамагнитного резонанса. *Геология руд. месторождений*, **61**(2), 72-92. <https://doi.org/10.31857/S0016-777061272-92>
- Раков Л.Т., Прокофьев В.Ю., Коваленкер В.А., Зорина Л.Д. (2024) Точечные дефекты в зонах неупорядоченной структуры кварца месторождений золота Дарасунского рудного поля (Восточное Забайкалье). *Литосфера*, **24**(1), 130-146. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-1-130-146>
- 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>
- Раков Л.Т., Шурига Т.Н. (2009) Структурно-динамическое состояние как генетический критерий кварца. *Геохимия*, (10), 1086-1102.
- Тимофеевский Д.А. (1972) Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. М.: Недра, 260 с.
- Химия элементов. Учебное пособие. Федеральное агентство по образованию. 104 с. [https://hti.urfu.ru/fileadmin/user\\_upload/site\\_15078/dokumenty/zaochniki/KHimija\\_ehlementov\\_Uchebno-metodicheskoe\\_posobie.pdf](https://hti.urfu.ru/fileadmin/user_upload/site_15078/dokumenty/zaochniki/KHimija_ehlementov_Uchebno-metodicheskoe_posobie.pdf)
- Штенберг М.В. (2014) Вода и водородсодержащие группировки в жильном кварце Уральских месторождений кварцевого сырья. *Литосфера*, (3), 102-111.
- Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. (1991) Методические рекомендации. М.: ВИМС, 16 с.
- Юргенсон Г.А. (1984) Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 149 с.
- Dobrzyński D., Tetfejer K., Stępień M., Karasiński J., Tupys A., Słaby E. (2023) Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, **93**,

- 323-344. <https://doi.org/10.14241/asgp.2023.08>
- Mackey J.H. (1963) ESR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz. *J. Chem. Phys.*, **39**(1), 74-84.
- Urai J.L., Means W.D., Lister G.S. (1986) Dynamic recrystallization of minerals. *Mineral and Rock Deformation: Laboratory Studies. V. 36.* (Eds B.E. Hobbs, H.C. Heard). Washington: American Geophysical Union, 161-199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>
- Wark D.A., Watson E.B. (2006) TitanitQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**(6), 743-754. DOI 10.1007/s00410-006-0132-1
- Weil J.A. (1971) Germanium-hydrogen-lithium center in  $\alpha$ -quartz. *J. Chem. Phys.*, **55**(10), 4685-4698. <https://doi.org/10.1063/1.1675566>
- Wright P.M., Weil J.A., Anderson J.H. (1963) Titanium colour centres in rose quartz. *Nature*, **197**, 246-248.
- REFERENCES**
- Bershov L.V., Krylova M.D., Speranskii A.V. (1975) Electron-hole centers of O-Al<sup>3+</sup> and Ti<sup>3+</sup> in quartz as an indicator of temperature conditions of regional metamorphism. *Izv. AN SSSR. Ser. Geol.*, (10), 113-117. (In Russ.)
- Bokii G.V. (1960) Crystal chemistry. Moscow, MGU Publ., 367 p. (In Russ.)
- Chemistry of elements. Tutorial. Federal Agency for Education. 104 p. (In Russ.) [https://hti.urfu.ru/fileadmin/user\\_upload/site\\_15078/dokumenty/zaochniki/KHimija\\_ehlementov\\_Uchebno-metodicheskoe\\_posobie.pdf](https://hti.urfu.ru/fileadmin/user_upload/site_15078/dokumenty/zaochniki/KHimija_ehlementov_Uchebno-metodicheskoe_posobie.pdf)
- Dobrzyński D., Tettej K., Stepień M., Karasiński J., Tupys A., Słaby E. (2023). Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, **93**, 323-344. <https://doi.org/10.14241/asgp.2023.08>
- Express determination by EPR of the contents of isomorphic impurities in samples of quartz raw materials. (1991) Methodological recommendations. Moscow, VIMS Publ., 16 p. (In Russ.)
- Grigor'ev D.P., Zhabin A.G. (1975) Ontogeny of minerals. Moscow, Nauka Publ., 339 p. (In Russ.)
- Lyutov V.P., Makeev A.B. (2013) Structural elements-impurities in quartz sandstones of the Pyzhem depression (Middle Timan). *Lithosphere (Russia)*, (4), 110-120. (In Russ.)
- Lyutov V.P., Terekhov E.N., Makeev A.B., Lysyuk A.Yu. (2016) The first data on composition and spectroscopy of quartzite-rousrocks from the Big Tyuters island. *Izvesiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geologiya i Razvedka*, (3), 19-27. (In Russ.)
- Lyakhov Yu.V., Dmitriev L.K. (1975) Physico-chemical conditions of mineral formation at the Darasun gold deposit (Eastern Transbaikalia) by inclusions in minerals. *Mineral. Sbornik L'vovskogo Universiteta*, (29), Iss. 4, 17-22. (In Russ.)
- Mackey J.H. (1963) ESR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz. *J. Chem. Phys.*, **39**(1), 74-84.
- Mashkovtsev R. I. (2009) Structure and electronic state of intrinsic defects and impurities in quartz, beryl and KTA crystals according to electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy data. Dr. geol.-min. sci. diss. Novosibirsk, Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 320 p. (In Russ.)
- Prokof'ev V.Yu., Bortnikov N.S., Zorina L.D., Kulikova Z.I., Matel' N.L., Kolpakova N.N., Il'ina G.F. (2000) Genetic features of the Darasun gold-sulfide deposit (Eastern Transbaikalia, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **42**(6), 474-495 (translated from *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **42**(6), 526-548).
- Prokof'ev V.Yu., Zorina L.D., Baksheev I.A., Plotinskaya O.Yu., Kudryavtseva O.E., Ishkov Yu.M. (2004) Minerals and Formation Conditions of Ores of the Teremkin Gold Deposit (Eastern Transbaikalia Region, Russia). *Geol. Ore Depos.*, **46**(5), 332-352 (translated from *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **46**(5), 385-406).
- Prokof'ev V.Yu., Zorina L.D., Kovalenker V.A., Akinfiev N.N., Baksheev I.A., Krasnov A.N., Yurgenson G.A., Trubkin N.V. (2007) Composition, Formation Conditions, and Genesis of the Talatui Gold Deposit, the Eastern Transbaikalia Region, Russia. *Geol. Ore Depos.*, **49**(1), 31-68 (translated from *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **49**(1), 37-76). <https://doi.org/10.1134/S1075701507010023>
- Rakov L.T., Dubinchuk V.T., Skamnitskaya L.S., Shchiptsov V.V. (2016) Mobile impurities in quartz of the Karelo-Kola region. *Trudy KarNTs. Ser. Geol. Dokembriya*, (10), 100-118. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo377>
- Rakov L.T., Prokof'ev 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>
- Rakov L.T., Prokofiev V.Yu., Kovalenker V.A., Zorina L.D. (2024) Lattice defects in the disordered quartz structure of gold deposits of the Darasun ore field (Eastern Transbaikalia). *Lithosphere (Russia)*, **24**(1), 130-146. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-1-130-146>
- Rakov L.T., Prokof'ev V.Yu., Zorina L.D. (2019) 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. Rud. 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>
- Short guide to geochemistry. G.V. Voitkevich and others. (1970) Moscow, Nedra Publ., 280 p. (In Russ.)
- Shtenberg M.V. (2014) Water and hydrogen-containing groups in veined quartz from several deposits of Urals. *Lithosphere (Russia)*, (3), 102-111. (In Russ.)
- Timofeevskii D.A. (1972) Geology and mineralogy of the Darasun gold ore region. Moscow, Nedra Publ., 260 p. (In Russ.)
- Urai J.L., Means W.D., Lister G.S. (1986) Dynamic recrystallization of minerals. *Mineral and Rock Deformation: Laboratory Studies. V. 36.* (Eds B.E. Hobbs, H.C. Heard). Washington, American Geophysical Union, 161-199. <https://doi.org/10.1029/GM036p0161>
- Wark D.A., Watson E.B. (2006) TitanitQ: a titanium-in-quartz geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **152**(6), 743-754. DOI 10.1007/s00410-006-0132-1
- Weil J.A. (1971) Germanium-hydrogen-lithium center in  $\alpha$ -quartz. *J. Chem. Phys.*, **55**(10), 4685-4698. <https://doi.org/10.1063/1.1675566>
- Wright P.M., Weil J.A., Anderson J.H. (1963) Titanium colour centres in rose quartz. *Nature*, **197**, 246-248.
- Yurgenson G.A. (1984) Typomorphism and ore bearing of vein quartz. Moscow, Nedra Publ., 149 p. (In Russ.)



## Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 2. Серпентиниты рудопроявления Клара

М. О. Булах, И. А. Бакшеев, В. О. Япаскurt

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, 119991,  
г. Москва, Ленинские горы, 1, e-mail: aregon27@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2024 г., принята к печати 14.01.2025 г.

**Объект исследования.** Серпентиниты, развитые по магнезиальным скарнам рудопроявления Клара Питкярантского рудного района. **Цель работы.** Выявление обстановок формирования серпентинитов рудопроявления Клара. **Материалы и методы.** Сорок пять образцов породы исследованы методами оптической и сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового анализа, порошковой рентгенографии, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа. **Результаты.** Скарновый диопсид замещен антигоритом, лизардитом, хризотилом и тальком, нередко находящимися в тесных сростаниях друг с другом. Форстеритовая зона скарнов преобразована в хризотил-антигоритовые серпентиниты с минералами группы гумита, по которым развит поздний лизардит. Весь серпентин обогащен F; концентрация этого галогена составляет 0.7–1.8 мас. % в лизардите из псевдоморфоз по диопсиду и минералам группы гумита, 2.1–3.0 мас. % в хризотил-антигоритовых и антигоритовых агрегатах, 2.5–4.6 мас. % в серпентине из тектонических нарушений. Прочие минералы представлены магнетитом, флюоритом, слюдами ряда флогопит-фторфлогопит, аннитом, хлоритами, Mn- и Fe-содержащим доломитом, фторапатитом, сфалеритом, пирофанитом. **Выводы.** Апоскарновые серпентиниты рудопроявления Клара формировались в два этапа. 1) На поздних стадиях регрессивного процесса скарнообразования, сопряженного с внедрением I фазы гранитов Салминского интрузива, в результате гидратации форстерита и отчасти диопсида возникли существенно лизардитовые серпентиниты. 2) Внедрение дайки Li-F гранитов вызвало повторное развитие пневматолито-гидротермального процесса. Воздействие фторводородных флюидов температурой  $\approx 300\text{--}480^\circ\text{C}$  привело к замещению лизардита антигоритом и хризотилом с высокой концентрацией фтора. При последующем снижении температуры за счет сохранившегося скарнового диопсида и минералов группы гумита образовался поздний лизардит.

**Ключевые слова:** F-содержащий серпентин, апоскарновые грейзены, норбергит, хондродит, флогопит, пирофанит

## Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Part 2. Serpentinites of the Klara ore occurrence

Maria O. Bulakh, Ivan A. Baksheev, Vasily O. Yapaskurt

M.V. Lomonosov Moscow State University, Geological faculty, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia,  
e-mail: aregon27@mail.ru

Received 20.12.2024, accepted 14.01.2025

**Research subject.** The aposkarn serpentinites of the Klara mine in the Pitkäranta mining district. **Aim.** Determination of mineral formation environments for serpentinites of the Klara mine. **Materials and methods.** In total, 45 rock specimens were studied using optical and scanning electron microscopy, electron probe analysis, powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and differential thermal analysis. **Results.** Skarn diopside is replaced by antigorite, lizardite, chrysotile and talc, which intergrown in many cases. The forsterite skarn zone is transformed into chrysotile-antigorite serpentinites with humite-group minerals that are replaced by late lizardite. All serpentine is enriched with F; the concentration of this halogen ranges 0.7–1.8 wt % in lizardite from pseudomorphs after diopside and humite-group minerals,

**Для цитирования:** Булах М.О., Бакшеев И.А., Япаскurt В.О. (2025) Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 2. Серпентиниты рудопроявления Клара. *Литосфера*, **25**(5), 1176–1200. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1176-1200>. EDN: IEFJIR

**For citation:** Bulakh M.O., Baksheev I.A., Yapaskurt V.O. (2025) Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Part 2. Serpentinites of the Klara ore occurrence. *Lithosphere (Russia)*, **25**(5), 1176–1200. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1176-1200>. EDN: IEFJIR

2.1–3.0 wt % in chrysotile-antigorite and antigorite aggregates, and 2.5–4.6 wt % in serpentine filling cracks. Other minerals are represented by magnetite, fluorite, micas of the phlogopite-fluorophlogopite series, annite, chlorites, Mn- and Fe-containing dolomite, fluorapatite, sphalerite, and pyrophanite. *Conclusions.* Aposkarn serpentinites of the Klara mine were formed during two stages. (1) Predominantly lizardite serpentinites appeared during the late stages of the regressive skarnification process associated with the intrusion of early granites of the Salmi Batholith, as a result of hydration of forsterite and, partly, diopside. (2) The Li-F granite intrusion caused the re-development of the pneumatolyte-hydrothermal process. The influence of  $\approx 300\text{--}480^\circ\text{C}$  F-rich fluids led to the replacement of lizardite by antigorite and chrysotile with a high concentration of fluorine. With a subsequent decrease in temperature, late lizardite was formed due to the preserved skarn diopside and minerals of the humite group.

**Keywords:** F-containing serpentine, aposkarn greisen, norbergite, chondrodite, phlogopite, pyrophanite

#### Acknowledgments

We are grateful to D.A. Ksenofontov for obtaining X-ray diffraction patterns and to L.V. Melchakova for performing thermal analysis. The work was performed using the equipment purchased under the development program of Lomonosov Moscow State University.

## ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает серию статей о серпентинитах апокарбонатного типа, размещающихся в контактовом ореоле Салминского интрузива в пределах Питкярантского рудного района. В первой статье (Булах и др., 2024) рассмотрены офикальцитовые – существенно кальцит-серпентиновые – породы рудного поля Хопунваара, сформировавшиеся 1) путем серпентинизации доломитовых мраморов под воздействием обогащенных кремнекислотой гидротерм, 2) в результате гидротермального изменения околоскарновых форстеритовых кальцифиров. Первые описаны в карьере Известковая ломка, вторые – на рудопроявлении Клара, о котором и пойдет речь далее.

Магнезиально-скарновые тела этого объекта практически полностью преобразованы в серпентиниты, по минеральному составу существенно отличающиеся от околоскарнового офикальцита. В первую очередь различия проявлены в сочетаниях полиморфных модификаций самого серпентина: если в офикальците главенствующая роль принадлежит лизардиту и хризотилу, то в апоскарновых породах значительное развитие получает антигорит. Высокий уровень изученности обстановок кристаллизации и полей устойчивости лизардита, хризотила и антигорита (Faust, Fahey, 1964; Штейнберг, Чашухин, 1977; Mellini et al., 1987; Evans, 2004) позволяет использовать соотношения между этими полиморфными модификациями в качестве индикатора условий преобразования первичных минералов. Такой подход широко применяется в исследованиях гипербазитовых массивов; в отношении объектов магнезиально-скарновой формации он не получил должного внимания, по-

этому формирование серпентиновых пород в данном случае обычно рассматривается односложно – как результат последовательного низкотемпературного изменения ранних скарновых ассоциаций. В настоящей работе предпринята попытка реконструировать процессы преобразования магнезиальных скарнов, исходя, в частности, из особенностей серпентина.

## ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Статья подготовлена по материалам детального изучения 45 образцов породы из отвалов шахт группы Клара с привлечением данных полевых наблюдений. Краткая геологическая характеристика района и сведения об использованных аналитических методах приведены в работе (Булах и др., 2024).

Эмпирические формулы минералов рассчитаны на следующей основе: серпентин – 7 атомов O, хлориты – 14 атомов O, слюды и тальк – 11 атомов O, антофиллит – 23 атома O, диопсид – 6 атомов O, норбергит и хондродит – суммы октаэдрических катионов, равные 3 и 5 соответственно, доломит – 2 атома металла, кальцит – 1 атом металла, пиррофанит – 3 атома O, апатит – сумма зарядов, равная 25, сфалерит – сумма атомов, равная 2. Все железо в анализах рассчитано как  $\text{Fe}^{2+}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Прежде чем перейти к описанию апоскарновых серпентиновых метасоматитов, отметим, что старые выработки к настоящему времени затоплены и недоступны для наблюдения, поэтому определить точное положение той или иной породы в разре-

зе рудопроявления не представляется возможным. Пространственные переходы между разными типами породы тем не менее отчасти прослеживаются в глыбах из отвалов; кроме того, присутствие ранних скарновых минералов или явных псевдоморфоз по ним позволяет достаточно надежно соотнести ту или иную минеральную ассоциацию с определенной зоной исходной магнезиально-скарновой колонки.

### Серпентиниты, развитые по пироксеновой зоне скарнов

Макроскопически это массивные темно-оливковые, бутылочно-зеленые, желто- или голубовато-зеленые агрегаты, в сколах которых обычно проявляется реликтовое шестоватое строение, унаследованное от пироксеновой массы (рис. 1). При наблюдениях в прозрачно-полированных шлифах под поляризационным микроскопом они диагностируются по баститоподобной структуре, образованной многочисленными гомоосевыми псевдоморфозами серпентина по клинопироксену<sup>1</sup> (рис. 2а). Сам пироксен здесь не сохраняется. В серпентиновых псевдоморфозах находятся многочисленные вростки флюорита, ориентированные вдоль направлений спайности в замещенном пироксене (см. рис. 2г).

Бутылочно- и голубовато-зеленые разности серпентина диагностированы как смесь лизардита и антигорита. В порошковых рентгенограммах отмечаются характерные только для антигорита рефлексы с  $d = 1.55$  и  $1.52$  (Å), в остальном же картина отражений лизардитовая (табл. 1). В инфракрасном спектре (рис. 3а) наблюдается отчетливое расщепление полосы  $\nu$  O–H на компоненты с частотами  $3676$  и  $3687$   $\text{см}^{-1}$ , что указывает на присутствие двух полиморфных модификаций: в ИК-спектрах лизардита и хризотила эта полоса обычно находится при  $3685$ – $3692$   $\text{см}^{-1}$ , тогда как в спектрах антигорита она смещена в низкочастотную сторону до  $3674$ – $3678$   $\text{см}^{-1}$  (здесь и далее интерпретация ИК-спектров серпентина приводится по (Yariv, Heller-Kallai, 1973; Post, Borer, 2000; Mellini et al., 2002; Balan et al., 2021)). Рамановские спектры апоскарновых серпентинитов оказались малоинформативными из-за высокого люминесцентного фона, поэтому в работе они не приводятся. Термограмма бутылочно-зеленого серпентина (рис. 4а) фиксирует два эндотермических эффекта – интенсивный с максимумом  $675^\circ\text{C}$  (характерный для лизардита (Faust, Fa-

hey, 1964; Макеев, Брянчанинова, 1999)) и более слабый при  $780^\circ\text{C}$  (типичный для антигорита).

Оливковый и желто-зеленый серпентин представлен лизардитом с примесью хризотила. Последний выявляется как с помощью оптической микроскопии (наблюдается в виде многочисленных шнуровидных прожилков толщиной  $<0.01$  мм), так и рентгенографически – по интенсивному рефлексу  $2.46$  Å (см. табл. 1). ИК-спектр (см. рис. 3б) и термограмма (см. рис. 4б) типичны для лизардита.

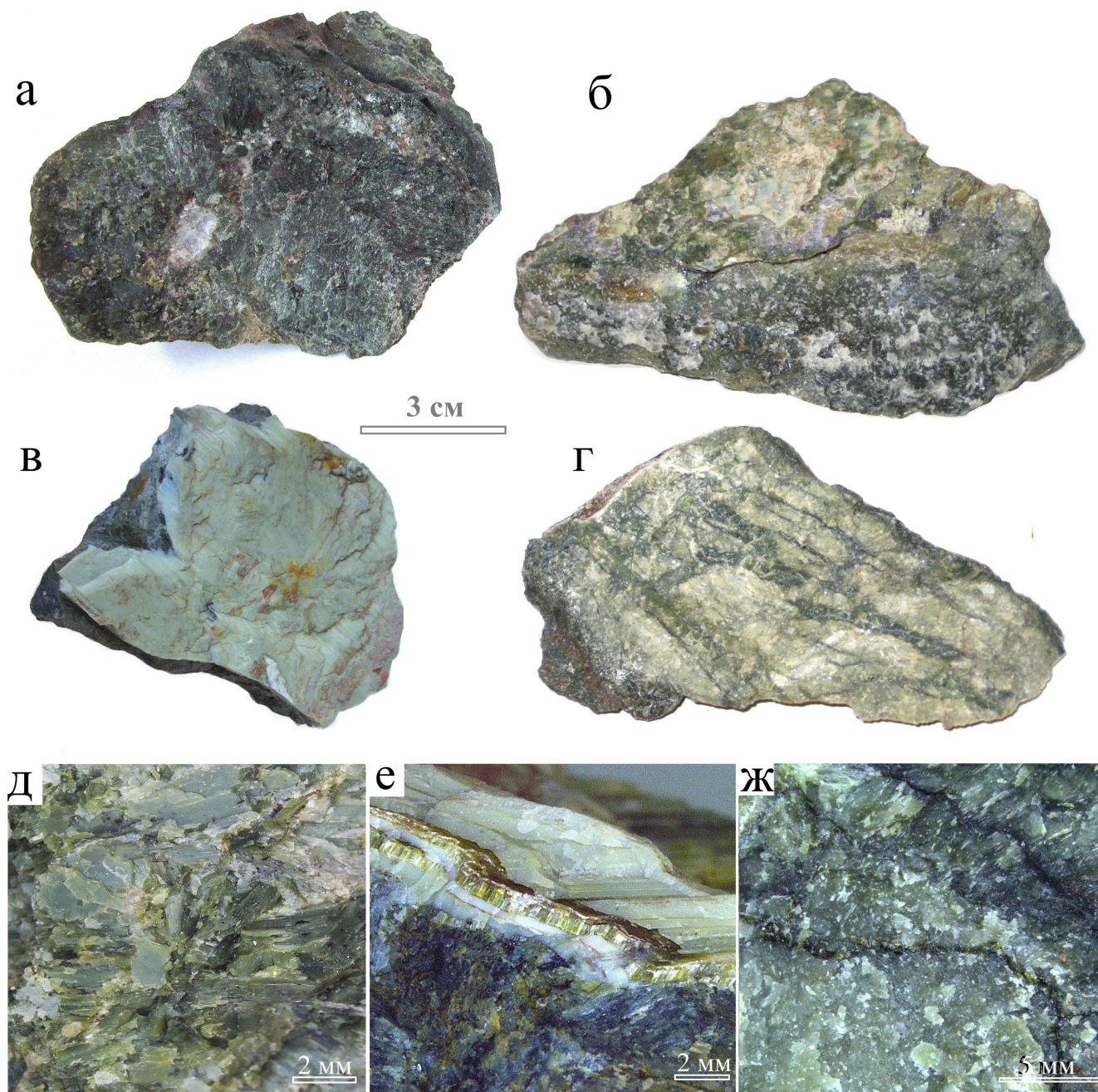
По химическому составу (табл. 2, ан. 1–4; рис. 5) весь серпентин малоглиноземистый (количество Al  $<0.05$  а.ф.), железистость  $fe = \text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$  варьируется в пределах  $0.02$ – $0.06$ . Отмечается примесь фтора: в хризотил-лизардитовых разностях концентрация этого галогена составляет  $0.09$ – $0.23$  а.ф., а в лизардит-антигоритовых – достигает  $0.36$  а.ф.

Местами апоскарновый метасоматит состоит из тонких срастаний серпентина и талька (по данным рентгенофазового анализа) с вростками флюорита и магнетита, частично замещенного гематитом (см. рис. 2б, д). Средний химический состав серпентин-талькового агрегата, мас. %:  $\text{SiO}_2$  –  $48.2$ ,  $\text{MgO}$  –  $37.2$ ,  $\text{FeO}$  –  $3.7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $1.0$ ,  $\text{F}$  –  $2.6$ ,  $-\text{O} = \text{F}_2$  –  $1.1$ , сумма –  $91.6$ . В виде реликтов встречен антофиллит с эмпирической формулой  $(\text{Mg}_{1.86}\text{Na}_{0.10}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma 1.97}(\text{Mg}_{4.03}\text{Fe}^{2+}_{0.81}\text{Al}_{0.16})_{\Sigma 5.00}[\text{Si}_{8.00}\text{O}_{22}](\text{OH}_{1.40}\text{F}_{0.60})_{\Sigma 2.00}$ .

Для серпентиновой и серпентин-тальковой породы характерно широкое развитие зеркал скольжения, где серпентин представлен зеленовато-голубыми, желто-зелеными или молочно-белыми фарфоровидными агрегатами с косой столбчатой отдельностью (см. рис. 1в, е). Внутри них часто находятся тонкие поперечно-волокнистые прожилки золотистого хризотил-асбеста. Порошковые рентгенограммы фарфоровидного серпентина демонстрируют смешанную лизардит-хризотилловую картину отражений (см. табл. 1). В ИК-спектре (см. рис. 3в) в области валентных антисимметричных колебаний Si–O–Si проявлен триплет, по конфигурации характерный для хризотила (Yariv, Heller-Kallai, 1973; Ristić et al., 2011), но отличающийся существенным смещением средней компоненты в сторону высоких частот – до  $1040$   $\text{см}^{-1}$  (у хризотила обычно  $1020$ – $1025$   $\text{см}^{-1}$ ). Вероятно, это полигональный серпентин (повлен-хризотил), имеющий переходную между лизардитом и хризотилом структуру (Middleton, Whittaker, 1976): зеркала скольжения и прожилки являются для него наиболее типичной формой нахождения в природе (Варлаков, 1999; Andreani et al., 2004). По химическому составу серпентин из зеркал скольжения отличается от серпентина основной массы метасоматитов пониженной  $fe$  ( $<0.02$ ) и высокой концентрацией F (до  $0.51$  а.ф.) (см. табл. 2, ан. 5; рис. 5).

В отвалах встречаются и весьма крупные – до  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  м – куски значительно менее изменен-

<sup>1</sup> Согласно данным (Шабынин, 1973; Александров, 1990), ортопироксен – энстатит – встречается только в скарнах абиссальной фации. Магнезиальные скарны верхнего карбонатного горизонта питкьянтской свиты формировались при давлении, близком к 1 кбар, что соответствует гипабиссальной фации (Шабынин, 1973).



**Рис. 1.** Серпентиниты, развитые по пироксеновой зоне скарнов рудопроявления Клара.

а – лизардит-антигоритовый серпентинит с гнездом белого доломита; б – хризотил-лизардитовый серпентинит с зеркалом скольжения и корочками флюорита; в, е – серпентин в зеркале скольжения; г – реликтовая диопсидовая порода с прожилками серпентина; д – апопироксеновый серпентиновый агрегат; ж – прожилки флогопита II в серпентините.

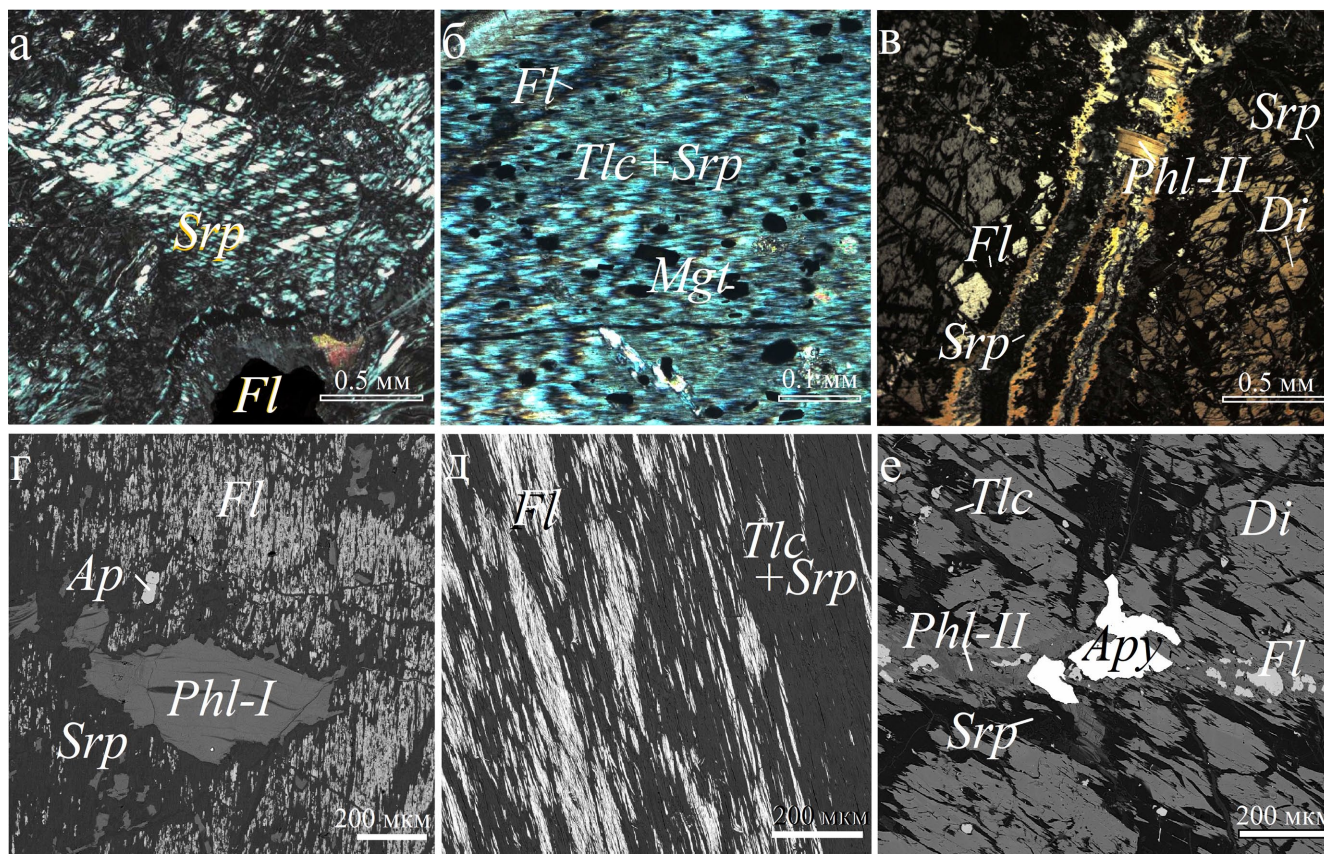
**Fig. 1.** Serpentinites developed after the pyroxene skarn zone of the Klara mine.

а – lizardite-antigorite serpentinite with white dolomite; б – chrysotile-lizardite serpentinite with a “sliding mirror” and crusts of fluorite; в, е – serpentine in the “sliding mirror”; г – relict diopside with serpentine veins; д – apo-pyroxene serpentine aggregate; ж – veins of phlogopite II in serpentinite.

ной скарновой породы, сложенной преимущественно бледно-серовато-зеленым диопсидом (см. рис. 1г). Серпентин здесь развивается по микротрещинам в пирок-

сене, а также образует крупную сеть темно-зеленых прожилков мощностью до 0.5 см. Усредненный химический состав диопсида соответствует эмпирической





**Рис. 2.** Серпентиниты, развитые по пироксеновой зоне скарнов рудопоявления Клары.

а – микростроение серпентинового агрегата, псевдоморфно замещающего диопсид; б – серпентин-талковый агрегат с вростками магнетита и флюорита; в – флюорит-флогопитовый прожилок среди диопсида, частично замещенного серпентином; г – флогопит I и фторапатит среди серпентинового агрегата с вростками флюорита; д – вросстки флюорита в серпентин-талковом агрегате; е – флюорит-флогопитовый прожилок с арсенипиритом, секущий диопсидовый агрегат, частично замещенный серпентином и тальком. *Srp* – серпентин, *Tlc* – тальк, *Phl* – флогопит, *Fl* – флюорит, *Di* – диопсид, *Mgt* – магнетит, *Ap* – апатит, *Apy* – арсенипирит. а–в – фото в проходящем свете, николи скрещены, г–е – РЭМ-фото в отраженных электронах.

**Fig. 2.** Serpentinites developed after the pyroxene skarn zone of the Klara mine.

а – microstructure of a serpentine aggregate replacing diopside; б – serpentine-talc aggregate with growths of magnetite and fluorite; в – fluorite-phlogopite veins among diopside partially replaced by serpentine; г – phlogopite I and fluorapatite among serpentine aggregate with fluorite growths; д – fluorite growths in a serpentine-talc aggregate; е – fluorite-phlogopite vein with arsenopyrite among diopside aggregate partially replaced by serpentine and talc. *Srp* – serpentine, *Tlc* – talc, *Phl* – phlogopite, *Fl* – fluorite, *Di* – diopside, *Mgt* – magnetite, *Ap* – apatite, *Apy* – arsenopyrite. а–в – in transmitted light with crossed nicols, г–е – SEM (BSE) images.

формуле  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Na}_{0.01})_{\Sigma 1.00}(\text{Mg}_{0.94}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Al}_{0.01})_{\Sigma 1.00}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_6]$  ( $f_e = \text{Fe}^{2+}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+}) = 0.05$ ). Замещающий его шнуровидный серпентин основной массы характеризуется близким уровнем железистости ( $f_e = 0.04\text{--}0.06$ ) и содержит 0.10–0.12 а.ф. F; полиморфная модификация достоверно не определена. Флюорита в частичных псевдоморфозах по диопсиду здесь нет. Помимо серпентина, тонкие прожилки в пироксене образует тальк состава  $(\text{Mg}_{2.75}\text{Fe}^{2+}_{0.30})_{\Sigma 3.05}[\text{Si}_{3.97}\text{O}_{10}](\text{OH})_{1.78}\text{F}_{0.22})_{\Sigma 2.00}$  (см. рис. 2е).

Как полностью серпентинизированный скарн, так и участки с реликтами диопсида богаты флого-

питом, который представлен двумя генерациями. Флогопит I образует золотисто-желтые пластинчатые кристаллы величиной до 3 мм, неравномерно рассеянные в породе и частично замещенные серпентином, более глиноземистым по сравнению с основной массой (табл. 2, ан. 6). Эта слюда характеризуется низкой железистостью ( $f_e = 0.01$ ), а также присутствием 0.04–0.05 а.ф. Ba и 0.02 а.ф. Ti при концентрации F 0.70–0.80 а.ф. (табл. 3, ан. 1–2; рис. 6). Флогопит II слагает прожилки шириной от 0.1 мм до 2 см (см. рис. 1ж, 2в), в раздувах до 3 см. Размер его чешуек не превышает 1 мм. Желези-

**Таблица 1.** Порошковые рентгенограммы серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара в сравнении с рентгенограммами антигори́та, lizardita и клинохризотита из литературы

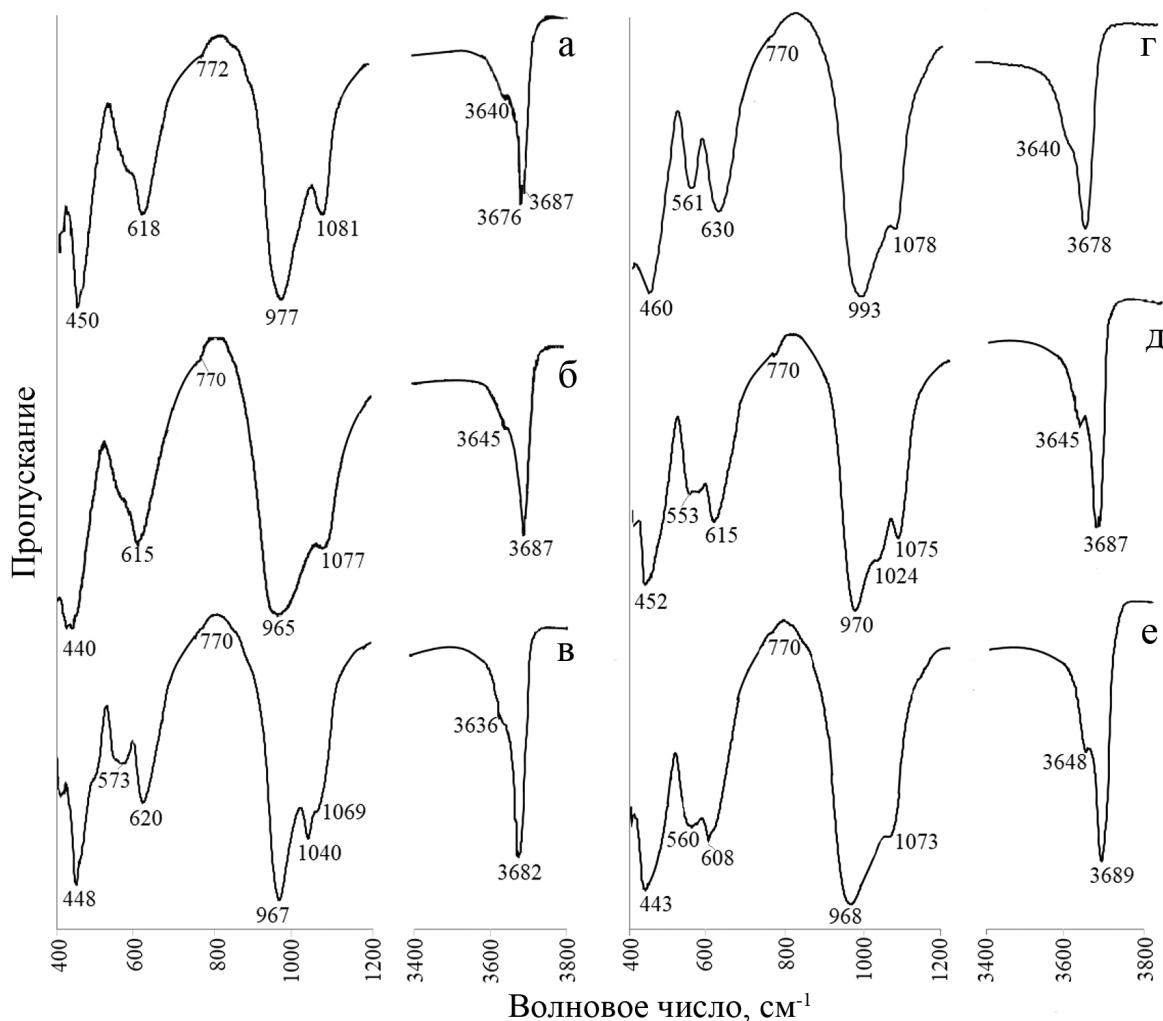
**Table 1.** Powder X-ray diffraction patterns of serpentine from aposkarn serpentinites of the Klara mine in comparison with X-ray diffraction patterns of antigorite, lizardite and clinochrysotile from the literature

Антигорит (Zussman, 1954)		Лизардит (Жухлистов, Звягин, 1998)		Клинохризотил (Варлаков, 1999)		Бутыльно- зеленый по пироксену		Желто-зеленый по пироксену		Зеленоваго- голубой из зеркала скольжения		Темно-голубовато- зеленый массив- ный		Бледно-голубовато- зеленый массивный	
d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>	d, Å	I/I <sub>0</sub>
7.28	90	7.31	85	7.30	100	7.40	100	7.40	100	7.38	100	7.33	70	7.36	100
4.64	30	4.60	35	4.58	40	4.60	15	4.58	17	4.60	15	4.58	25	4.55	13
4.26	20	—	—	—	—	—	—	—	—	4.25	10	4.22	14	4.32	7
3.91	10	3.90	45	—	—	—	—	3.89	3	3.88	10	3.91	7	3.90	5
3.60	80	3.66	49	3.65	20	3.65	60	3.67	68	3.66	53	3.63	71	3.61	68
2.58	20	2.86	16	—	—	2.90	12	2.84	10	2.90	5	—	—	—	—
2.51	100	2.66	4	2.59	15	—	—	—	—	2.58	8	2.60	12	2.61	6
2.450	30	2.50	100	2.54	30	2.54	30	2.50	33	2.54	10	2.52	100	2.50	30
2.390	20	2.437	4	2.450	80	2.456	10	2.460	40	2.452	25	2.447	28	2.454	50
2.310	5	—	—	2.370	5	—	—	2.393	20	—	—	2.391	17	2.397	12
2.240	5	2.302	1	2.270	<5	—	—	2.302	5	2.278	6	2.310	4	2.275	5
2.209	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.239	3	—	—
2.169	50	2.196	3	2.210	5	2.195	5	2.200	2	2.211	5	—	—	—	—
2.153	30	—	—	—	—	2.169	5	—	—	—	—	2.177	39	2.181	10
2.121	5	2.154	4	—	—	2.154	2	—	—	—	—	2.149	19	2.149	5
1.831	20	2.150	46	—	—	2.148	7	2.150	20	—	—	2.136	2	2.136	4
1.811	10	—	—	2.090	20	—	—	—	—	2.091	9	—	—	2.085	5
1.755	30	1.949	4	—	—	—	—	—	—	1.941	7	—	—	—	—
1.740	10	1.827	2	1.830	<5	1.950	3	—	—	1.825	3	1.818	10	1.818	5
—	—	1.796	29	—	—	1.824	5	1.830	2	—	—	1.798	10	1.799	12
—	—	—	—	—	—	1.794	4	1.795	6	—	—	1.780	11	1.780	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.736	5	1.737	5
—	—	—	—	—	—	1.739	3	1.736	3	1.740	8	—	—	—	—
—	—	1.693	6	1.740	10	1.690	2	1.692	4	1.688	2	—	—	—	—
—	—	1.673	4	—	—	—	—	1.673	2	1.669	1	—	—	—	—
—	—	1.571	4	—	—	—	—	—	—	1.573	1	—	—	—	—
1.554	50	—	—	—	—	1.550	3	—	—	—	—	1.555	32	1.556	11
1.533	40	1.535	28	1.530	40	1.537	9	1.533	30	1.534	11	1.526	29	1.526	16
1.517	20	1.506	28	—	—	1.518	10	—	—	—	—	1.517	18	1.517	3
1.500	20	1.502	13	—	—	1.507	5	1.504	10	1.502	8	1.502	21	1.501	4
1.492	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.487	5	1.484	2
1.477	10	—	—	—	—	1.474	4	—	—	—	—	1.477	1	—	—
1.461	10	1.462	2	1.460	<5	1.463	2	1.463	1	1.463	2	1.463	3	1.463	3

Примечание. Прочерк – отсутствие рефлексов с  $I/I_0 \geq 1$ .

Note. The dash is the absence of reflexes with  $I/I_0 \geq 1$ .





**Рис. 3.** ИК-спектры серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопрооявления Клара.

а – бутылочно-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (антигорит + лизардит); б – желто-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (лизардит ± хризотил); в – зеленовато-голубой из зеркала скольжения (полигональный серпентин?); г – темно-голубовато-зеленый массивный (антигорит); д – бледно-голубовато-зеленый массивный (хризотил + антигорит); е – оливково-зеленый из псевдоморфоз по хондродиту (лизардит).

**Fig. 3.** IR spectra of serpentine from apokarn serpentinites of the Klara mine.

а – bottle green from pseudomorphs after pyroxene (antigorite + lizardite); б – yellow-green from pseudomorphs after pyroxene (lizardite ± chrysotile); в – greenish-blue from a “sliding mirror” (polygonal serpentine?); г – dark bluish-green massive (antigorite); д – pale bluish-green massive (chrysotile + antigorite); е – olive-green from pseudomorphs after chondrodite (lizardite).

стость  $f_e$  флогопита второй генерации варьируется от 0.05 до 0.17, возрастая, как правило, к центральным частям жил; цвет меняется соответственно от золотисто-коричневого до коричнево-черного. Содержание F составляет 0.75–1.05 а.ф. (т.е. наиболее фтористые разности относятся к фторфлогопиту); концентрации Ti и Ba – не более 0.01 а.ф. каждого компонента (см. табл. 3, ан. 3–6; рис. 6). В осевых частях этих прожилков нередко развит травяно- или голубовато-зеленый лейстовый лизардит, не имеющий существенных отличий по хи-

мическому составу от серпентина основной массы. В тесной ассоциации с флогопитом II находится флюорит, образующий бледно-сиреневые и бесцветные зерна, реже – кубические кристаллы величиной до 2 мм. Флюорит наблюдается также в виде мономинеральных тонкозернистых корочек по трещинам в серпентините и в зеркалах скольжения.

Встречаются ветвистые густо-зеленые хлоритовые прожилки мощностью до 2 мм. Состав хлорита варьируется от  $(\text{Fe}^{2+}_{3.45}\text{Al}_{1.36}\text{Mg}_{1.00}\text{Mn}_{0.17})_{\Sigma 5.98}[\text{Si}_{2.72}\text{Al}_{1.28}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  (шамозит) до  $(\text{Mg}_{2.95}\text{Fe}^{2+}_{1.85}\text{Al}_{1.03}\text{Mn}_{0.12})_{\Sigma 5.95}[\text{Si}_{3.07}\text{Al}_{0.93}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

(клинохлор). В этих прожилках обычно находятся многочисленные реликты аннита (см. табл. 3, ан. 6).

В серпентиновой и серпентин-тальковой породе (а местами и среди малоизмененного диопсидового скарна) распространен Fe- и Mn-содержащий доломит (табл. 4, ан. 1), слагающий желтовато-серые мелкокристаллические гнезда размером до 2 см.

В качестве акцессорного минерала присутствует фторапатит, образующий вытянутые полупрозрачные зеленовато-желтые зерна 0.1–0.2 мм в поперечном сечении при длине до 0.5 мм. Его состав отвечает эмпирической формуле  $\text{Ca}_{4.90}\text{P}_{3.04}\text{O}_{12}(\text{F}_{0.95}\text{OH}_{0.04}\text{Cl}_{0.01})_{\Sigma 1.00}$ .

Халькогенидная минерализация не очень обильна и представлена преимущественно сфалеритом двух типов. Сфалерит I образует гнезда до 5 мм из рыжевато-коричневых мелких кристаллов, рассеянных тонкими прожилками серпентина и флюорита. Он содержит 4.5–6.0 мас. % Fe (0.08–0.10 а.ф.). Сфалерит II наблюдается в виде коричневатого-желтых зерен до 0.5 мм внутри флюорит-флогопитовых и тальковых прожилков, где находится, в частности, в сростании с галенитом и халькопиритом; содержание Fe в нем ниже – 0.5–1.0 мас. % = 0.01–0.02 а.ф. Реже встречаются арсенопирит (в т. ч. Co- и Ni-содержащая разновидность), лёллингит, борнит и халькозин. В целом на долю халькогенидов в породе приходится не более 2 об. %.

#### Серпентиниты, развитые по форстеритовой зоне скарнов

Описанные ниже метасоматиты отнесены к форстеритовой зоне скарнов исходя из положения в измененной скарновой колонке: с одной стороны они сменяются серпентинизированной пироксеновой породой, с другой – форстеритовыми кальцифирами, преобразованными в офикальцит. Сам оливин здесь не сохраняется; не удастся наблюдать даже псевдоморфозы по нему, лишь по распределению магнетита в серпентиновой массе иногда угадываются очертания округлых зерен (или, возможно, гнезд), из которых некогда состояла скарновая порода. Чтобы отличать эти метасоматиты от описанных выше и от лизардитового офикальцита (который тоже можно в той или иной степени отнести к форстеритовой зоне), будем называть их хризотил-антигоритовыми серпентинитами.

Данные метасоматиты представляют собой породу роговикового облика, текстура которой меняется от бурундучной – с чередованием прерывистых, обычно не выдержанных по мощности (0.5–2 см), голубовато-зеленых и красновато-коричневых или бежевых полос – до гнездово-вкрапленной и массивной (рис. 7). Голубовато-зеленые полосы, как и массивные разности породы, образованы преимущественно фарфоровидным серпентиновым агрегатом однородно-тонкоперистого, мелколучистого или решетчатого микростроения

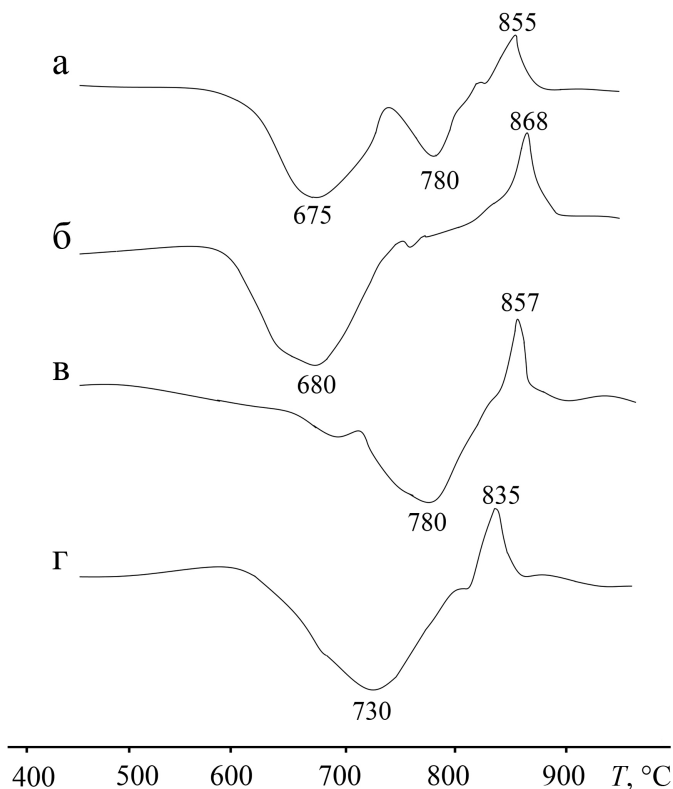


Рис. 4. Кривые ДТА в диапазоне температур 450–950°C, полученные при нагревании серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара.

а – бутылочно-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (антигорит + лизардит); б – желто-зеленый из псевдоморфоз по пироксену (лизардит ± хризотил); в – темно-голубовато-зеленый массивный (антигорит); г – бледно-голубовато-зеленый массивный (хризотил + антигорит).

Fig. 4. DTA curves in the range 450–950°C obtained by heating serpentinite from aposkarn serpentinites of the Klara mine.

а – bottle green from pseudomorphs after pyroxene (antigorite + lizardite); б – yellow-green from pseudomorphs after pyroxene (lizardite ± chrysotile); в – dark bluish-green massive (antigorite); г – pale bluish-green massive (chrysotile + antigorite).

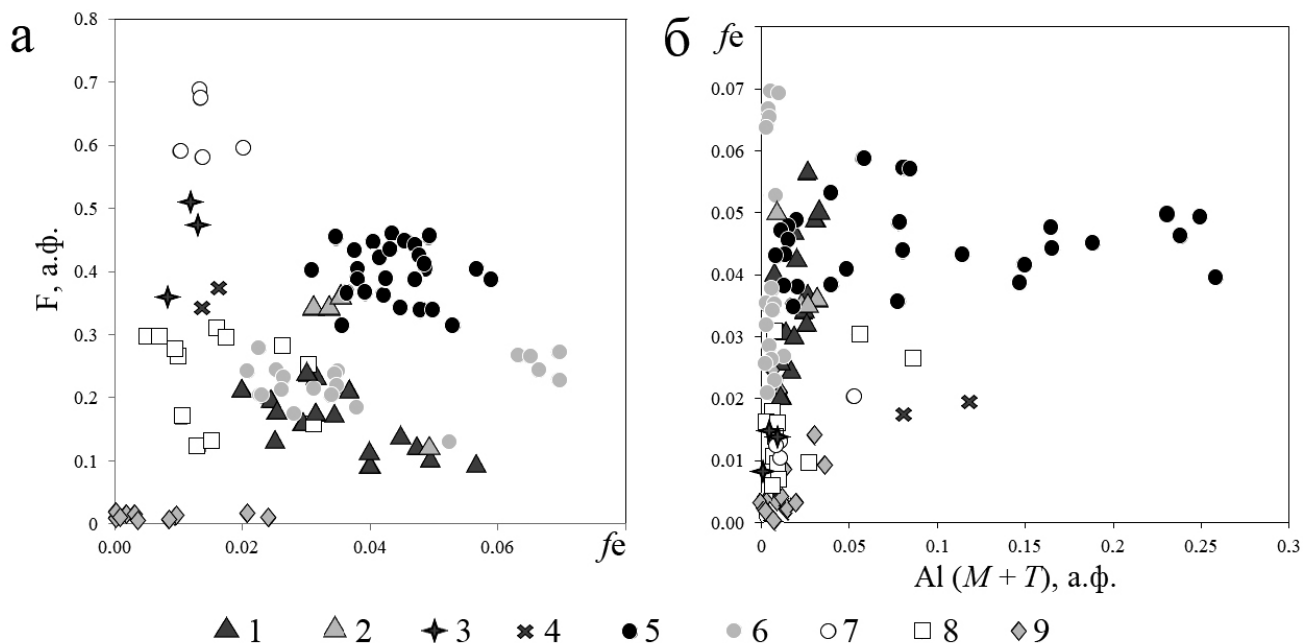
без признаков псевдоморфного замещения других магнезиальных силикатов (рис. 8). Коричневые полосы состоят из серпентиновых агрегатов, развитых по кристаллам хондродита, а также из флюорита и ксеноморфного доломита (рис. 9а–в, 10а–г), местами – из доломитовых псевдоморфоз по хондродиту (рис. 10д). В виде гнезд среди фарфоровидного серпентина встречается норбергит. В значимых количествах в породе находятся флогопит, флюорит, фторапатит и клинохлор. С этими метасоматитами пространственно сопряжено магнетитовое оруденение. Количество магнетита в отдель-

Таблица 2. Химический состав серпентина из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара, мас. %  
Table 2. Chemical composition of serpentine from aposkarn serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Анализы																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
MgO	40.43	39.37	38.70	39.41	41.11	39.85	39.11	39.50	38.92	38.48	37.73	37.23	42.05	42.00	41.07	39.57	38.93
MnO	0.08	0.55	0.49	0.19	0.10	—	0.17	0.17	0.12	0.17	0.13	0.20	—	—	—	—	0.10
FeO	1.30	3.51	4.45	2.63	1.06	1.27	2.94	3.23	3.35	3.45	3.63	4.14	0.83	0.97	2.59	3.87	4.74
ZnO	—	—	—	0.93	—	—	—	0.10	—	—	0.19	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.30	0.13	0.75	0.26	1.56	0.30	0.72	1.40	4.19	3.43	4.27	0.10	0.19	0.12	0.08	0.06
SiO <sub>2</sub>	42.87	42.18	42.54	41.94	42.61	42.22	42.69	42.91	42.39	40.92	40.71	40.40	43.72	43.35	43.06	42.20	42.65
F	1.43	0.84	0.70	2.37	3.43	2.56	2.96	2.30	2.99	2.26	2.05	2.56	4.04	4.62	1.36	0.86	1.75
H <sub>2</sub> O <sub>расч</sub> *	12.77	12.18	12.26	11.46	11.04	12.02	11.17	11.66	11.27	11.74	11.62	11.41	11.01	10.69	12.17	12.16	11.80
O=F <sub>2</sub>	−0.60	−0.36	−0.29	−1.00	−1.45	−1.08	−1.25	−0.97	−1.26	−0.95	−0.86	−1.08	−1.70	−1.95	−0.57	−0.36	−0.74
Сумма	98.56	98.57	98.98	98.68	98.17	98.40	98.09	99.62	99.18	100.26	98.63	99.13	100.05	99.87	99.80	98.44	99.29
Формула в расчете на 7 атомов О																	
Mg	2.86	2.80	2.75	2.80	2.90	2.82	2.78	2.77	2.74	2.68	2.68	2.63	2.91	2.91	2.86	2.81	2.75
Mn	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	—	—	—	0.00	0.00
Fe <sup>2+</sup>	0.05	0.14	0.18	0.11	0.04	0.05	0.12	0.13	0.13	0.14	0.15	0.16	0.03	0.04	0.10	0.15	0.19
Zn	—	—	—	0.03	—	—	—	0.00	—	—	0.01	—	—	—	—	—	—
Al	0.02	0.02	0.01	0.04	0.02	0.09	0.02	0.04	0.08	0.14	0.13	0.16	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
ΣM	2.93	2.98	2.96	2.99	2.96	2.96	2.93	2.95	2.96	2.97	2.98	2.96	2.95	2.96	2.97	2.96	2.94
Al	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09	0.06	0.08	—	—	—	—	—
Si	2.03	2.01	2.02	2.00	2.02	2.00	2.04	2.02	2.00	1.91	1.94	1.92	2.03	2.02	2.01	2.01	2.02
ΣT	2.03	2.01	2.02	2.00	2.02	2.00	2.04	2.02	2.00	2.00	2.00	2.00	2.03	2.02	2.01	2.01	2.02
F	0.21	0.13	0.10	0.36	0.51	0.38	0.45	0.34	0.45	0.33	0.31	0.38	0.59	0.68	0.20	0.13	0.26
OH	3.79	3.87	3.90	3.64	3.49	3.62	3.55	3.66	3.55	3.67	3.69	3.62	3.41	3.32	3.80	3.87	3.74
f <sub>e</sub>	0.02	0.05	0.06	0.04	0.01	0.02	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.01	0.01	0.03	0.05	0.06

Примечание. \*Содержание H<sub>2</sub>O рассчитано по стехиометрии: (ОН + F) = 4. Здесь и далее прочерк – содержание компонента ниже предела обнаружения. ΣM = Mg + Mn + Fe + Zn + <sup>M</sup>Al, ΣT = Si + <sup>T</sup>Al, f<sub>e</sub> = Fe/(Fe + Mg). 1–4 – серпентин основной массы из пироксеновой зоны скарнов; 5 – серпентин в зеркале скопления; 6 – псевдоморфоза по флогопиту; 7–11 – основная масса в хризотил-ангитовых метасоматитах; 12 – сферолиты; 13,14 – прожилки в хризотил-ангитовой матрице, 15–17 – псевдоморфозы по минералам группы гюмита.

Note. \*The content of H<sub>2</sub>O is calculated by stoichiometry: (ОН + F) = 4. Hereafter, the dash means the content of the component below the detection limit. ΣM = Mg + Mn + Fe + Zn + <sup>M</sup>Al, ΣT = Si + <sup>T</sup>Al, f<sub>e</sub> = Fe/(Fe + Mg). 1–4 – serpentine of the bulk from the pyroxene skarn zone; 5 – serpentine in the “sliding mirror”; 6 – pseudomorphosis after phlogopite; 7–11 – the bulk in chrysotile-antigorite metasomatites; 12 – spherulites; 13,14 – veins in the chrysotile-antigorite matrix; 15–17 – pseudomorphs after the humite group minerals.



**Рис. 5.** Соотношения железистости  $fe$  и концентрации  $F$  (а), общего количества  $Al$  и железистости  $fe$  (б), в серпентине рудопрооявления Клара (1–8) и карьера Известковая ломка (9).

1 – лизардит и хризотил, развитые по пироксеновому скарну; 2 – лизардит-антигоритовый агрегат по пироксеновому скарну; 3 – серпентин в зеркалах скольжения; 4 – серпентин в псевдоморфозах по флогопиту; 5 – хризотил-антигоритовый агрегат по форстеритовому скарну; 6 – серпентин в псевдоморфозах по минералам группы гумита; 7 – хризотил в прожилках среди хризотил-антигоритовых серпентинитов; 8 – серпентин в псевдоморфозах по форстериту в кальцифирах; 9 – аподолмитовый серпентин (8, 9 – из работы (Булах и др., 2024)).

**Fig. 5.** The ratios of  $fe$  and  $F$  (apfu) (a), the total  $Al$  (apfu) and  $fe$  (б) for the serpentinite of the Klara mine (1–8) and the Izvestkovyi quarry (9).

1 – lizardite and chrysotile developed after pyroxene skarn; 2 – lizardite-antigorite aggregate after pyroxene skarn; 3 – serpentinite in “sliding mirrors”; 4 – serpentinite in pseudomorphs after phlogopite; 5 – chrysotile-antigorite aggregate after forsterite skarn; 6 – serpentinite in pseudomorphs after humite-group minerals; 7 – chrysotile in veins among chrysotile-antigorite serpentinites; 8 – serpentinite in pseudomorphs after forsterite in calciphyres; 9 – apo-dolomite serpentinite (8, 9 – from (Bulakh et al., 2024)).

ных глыбах из отвалов достигает 50–60 об. %, хотя встречаются куски породы с существенно меньшим содержанием магнетита – 10–15 об. %, а также практически безрудные разности.

Фарфоровидный серпентин темный серо-голубовато-зеленый или светлый бледно-голубовато-зеленый; насыщенная голубовато-зеленая окраска редка. Первая разновидность однозначно диагностирована как антигорит: в порошковой рентгенограмме отмечаются рефлексы с  $d = 2.18, 1.48, 1.50, 1.55$  (Å), характерные только для этой полиморфной модификации (см. табл. 1), максимум эндотермического эффекта приходится на  $780^\circ\text{C}$  (см. рис. 4в). ИК-спектр (см. рис. 3г) тоже полностью соответствуют антигориту: отчетливо проявлена полоса  $561\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям связей  $Mg-O$ , максимум поглощения полосы валентных антисимметричных колебаний ( $\nu_{as}$ )  $Si-O$  смещен в высокочастотную сторону до  $990-993\text{ см}^{-1}$ , а в области валентных колебаний  $OH$ -групп регистрируется единственная мода  $3678\text{ см}^{-1}$ . Светло-

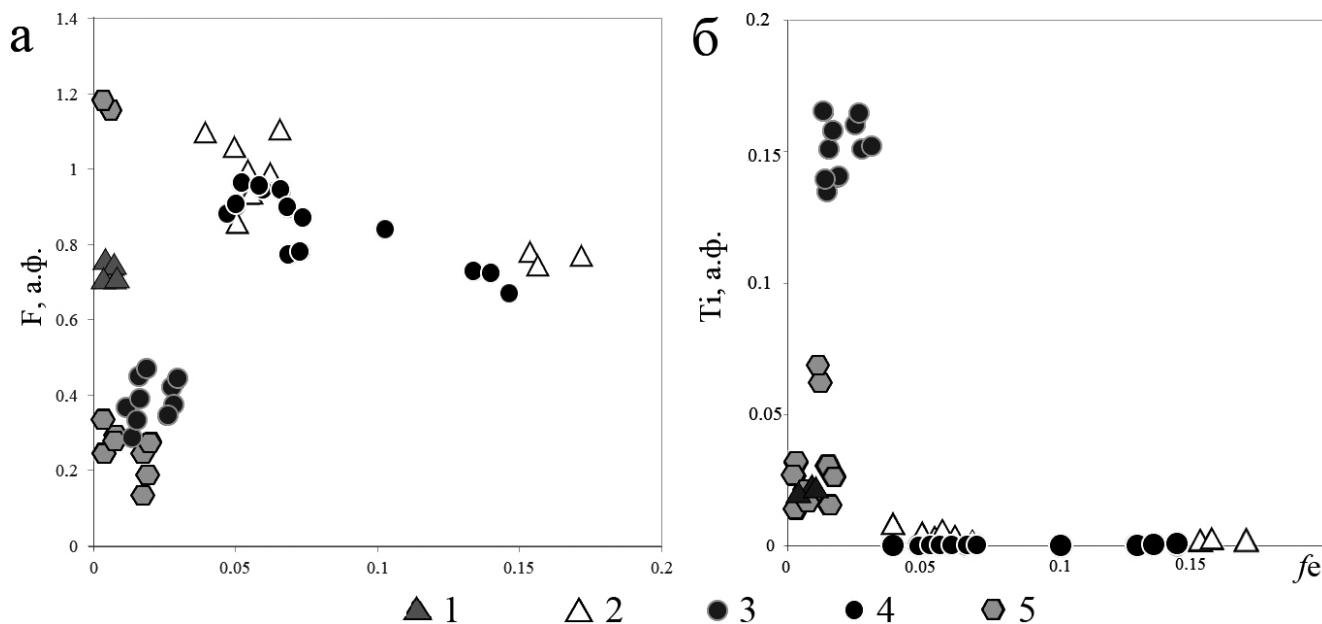
голубовато-зеленые разности состоят из смеси антигорита и хризотила: в рентгенограммах наблюдается смешанная картина отражений с интенсивным рефлексом при  $d = 2.44\text{ Å}$ , в ИК-спектре (см. рис. 3д) появляется типичная для хризотила компонента при  $1024\text{ см}^{-1}$ , соответствующим образом меняется положение и конфигурация других полос; максимум эндотермического эффекта смещается до  $730^\circ\text{C}$  (см. рис. 4з), что обычно для хризотил-антигоритовых смесей (Faust, Fahey, 1964). В наиболее бледно окрашенных агрегатах хризотил преобладает. В отношении химического состава как антигорит-, так и хризотил-доминантные разности характеризуются высокой концентрацией фтора – от 0.31 до 0.46 а.ф. (см. табл. 2, ан. 7–11; рис. 5). Содержание  $Fe^{2+}$  составляет 0.09–0.17 а.ф. ( $fe = 0.03-0.06$ ). Количество  $Al$  варьируется в широких пределах – от 0.01 до 0.25 а.ф., причем высокоглиноземистый серпентин с 0.08–0.25 а.ф.  $Al$  находится, как правило, в ассоциации с флогопитом. Среди тонкокристаллической основной массы

**Таблица 3.** Химический состав флогопита, фторфлогопита и аннита из апоскарновых метасоматитов рудопроявления Клара, мас. %**Table 3.** Chemical composition of phlogopite, fluorophlogopite and annite from aposkarn serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Анализы													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
K <sub>2</sub> O	10.63	10.75	9.57	10.53	10.53	10.08	8.11	9.93	10.38	10.74	10.54	10.24	9.66	9.77
Na <sub>2</sub> O	0.10	0.11	0.06	0.18	0.15	0.07	0.15	0.13	0.13	0.11	0.12	0.12	0.11	0.15
CaO	–	–	0.14	0.10	0.05	–	–	–	0.05	–	–	–	–	–
BaO	1.64	1.28	–	0.19	–	–	–	0.49	0.55	0.29	0.50	–	–	–
MgO	27.31	27.23	22.19	26.34	27.52	26.26	8.36	25.96	25.39	26.22	26.34	27.29	25.32	24.42
MnO	–	–	0.05	0.05	–	–	0.59	–	0.05	–	–	–	–	–
FeO	0.64	0.68	8.20	2.76	2.58	3.38	28.58	0.68	0.62	0.59	0.80	3.29	5.12	7.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.66	13.37	13.91	14.33	13.05	12.34	12.85	15.94	16.55	15.11	14.90	11.30	13.22	14.69
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	–	–	–	0.31	0.25	0.68	0.52	–	–	–
SiO <sub>2</sub>	40.65	40.68	41.16	41.03	42.51	42.84	36.06	38.65	38.28	40.09	39.32	42.36	40.56	38.82
TiO <sub>2</sub>	0.41	0.40	–	–	0.08	–	–	2.83	3.10	2.59	2.66	–	–	–
F	3.09	3.36	3.35	4.14	4.79	4.98	**	1.48	1.28	1.66	2.10	4.23	3.68	2.96
Cl	–	–	0.16	–	–	–	0.56	0.10	0.08	0.05	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O <sub>расч</sub> *	2.68	2.60	2.54	2.29	2.05	1.89	3.59	3.52	3.62	3.51	3.26	2.21	2.42	2.75
O=(F,Cl) <sub>2</sub>	–1.30	–1.41	–1.45	–1.74	–2.02	–2.10	–0.13	–0.65	–0.54	–0.71	–0.88	–1.78	–1.55	–1.25
Сумма	99.51	99.05	99.88	100.20	101.29	99.74	98.72	99.37	99.79	100.93	100.18	99.26	98.54	99.73
Формула в расчете на 11 атомов О														
K	0.97	0.98	0.88	0.95	0.93	0.91	0.83	0.89	0.93	0.95	0.95	0.93	0.89	0.90
Na	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Ca	–	–	0.01	–	0.00	–	–	–	0.00	–	–	–	–	–
Ba	0.05	0.04	–	0.01	–	–	–	0.01	0.02	0.01	0.01	–	–	–
ΣI	1.03	1.04	0.90	0.99	0.96	0.92	0.85	0.92	0.97	0.97	0.98	0.95	0.91	0.92
Mg	2.90	2.91	2.38	2.77	2.85	2.76	1.00	2.73	2.67	2.72	2.76	2.89	2.72	2.62
Mn	–	–	0.00	0.00	–	–	0.04	–	0.00	–	–	–	–	–
Fe <sup>2+</sup>	0.04	0.04	0.49	0.16	0.15	0.20	1.92	0.04	0.04	0.03	0.05	0.20	0.31	0.45
Al	0.05	0.04	0.14	0.08	0.02	0.05	0.11	0.06	0.08	0.03	0.01	–	0.04	0.05
Cr	–	–	–	–	–	–	–	0.02	0.01	0.04	0.03	–	–	–
Ti	0.02	0.02	–	–	0.00	–	–	0.15	0.16	0.14	0.14	–	–	–
ΣM	3.01	3.01	3.01	3.01	3.02	3.01	3.07	3.00	2.96	2.96	2.99	3.09	3.07	3.12
Al	1.10	1.09	1.04	1.11	1.05	0.98	1.11	1.27	1.30	1.21	1.23	0.95	1.08	1.20
Si	2.90	2.91	2.96	2.89	2.95	3.02	2.89	2.73	2.70	2.79	2.77	3.01	2.92	2.80
ΣT	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.98	4.00	4.00	4.00	3.96	4.00	4.00
F	0.70	0.76	0.76	0.92	1.05	1.11	–	0.33	0.29	0.37	0.47	0.95	0.84	0.67
Cl	–	–	0.02	–	–	–	0.08	0.01	0.01	0.01	–	–	–	–
OH	1.30	1.24	1.22	1.08	0.95	0.89	1.92	1.66	1.70	1.63	1.53	1.05	1.16	1.33
fe	0.01	0.01	0.17	0.05	0.05	0.07	0.66	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.10	0.15

Примечание. \*Содержание H<sub>2</sub>O рассчитано по стехиометрии: (OH + F + Cl) = 2. \*\*Содержание фтора не определялось. ΣI = K + Na + Ca + Ba, ΣM = Mg + Mn + Fe + <sup>M</sup>Al + Ti + Cr, ΣT = Si + <sup>T</sup>Al. 1, 2 – флогопит I из серпентинизированного диопсидового скарна, 3–6 – флогопит II из прожилков в диопсидовом скарне, 7 – аннит из прожилков в диопсидовом скарне, 8–11 – флогопит I из хризотил-антигоритовых серпентинитов, 12–14 – флогопит II из прожилков в хризотил-антигоритовых серпентинитах.

Note. \*The H<sub>2</sub>O content is calculated by stoichiometry: (OH + F + Cl) = 2. \*\*The fluorine content was not determined. ΣI = K + Na + Ca + Ba, ΣM = Mg + Mn + Fe + <sup>M</sup>Al + Ti + Cr, ΣT = Si + <sup>T</sup>Al. 1, 2 – phlogopite I from serpentinized diopside skarn, 3–6 – phlogopite II from veins in diopside skarn, 7 – annite from veins in diopside skarn, 8–11 – phlogopite I from chrysotile-antigorite serpentinites, 12–14 – phlogopite II from veins in chrysotile-antigorite serpentinites.



**Рис. 6.** Соотношения железистости  $fe$  и концентрации  $F$  (а), железистости  $fe$  и количества  $Ti$  (б) в слюдах ряда флогопит–фторфлогопит из серпентинитов рудопоявления Клара.

1 – флогопит I из диопсидовой зоны скарнов; 2 – флогопит II из диопсидовой зоны скарнов; 3 – флогопит I из хризотил-антигоритовых серпентинитов; 4 – флогопит II из хризотил-антигоритовых серпентинитов; 5 – флогопит из серпентинизированных форстеритовых кальцифиров (из работы (Булах и др., 2024)).

**Fig. 6.** The ratios of  $fe$  and  $F$  (apfu) (a),  $fe$  and  $Ti$  (apfu) (b) in micas of the phlogopite–fluorophlogopite series from serpentinites of the Klara mine.

1 – phlogopite I from the diopside skarn zone; 2 – phlogopite II from the diopside skarn zone; 3 – phlogopite I from chrysotile-antigorite serpentinites; 4 – phlogopite II from chrysotile-antigorite serpentinites; 5 – phlogopite from serpentinitized forsterite calciphyres (from (Bulakh et al., 2024)).

встречаются глиноземистые сферолиты антигорита диаметром 0.1–0.6 мм (см. табл. 2, ан. 12; рис. 8в). Отмечены также тонкие (<0.1 мм) белые прожилки позднего маложелезистого хризотила с наибольшей зафиксированной в серпентине концентрацией  $F = 0.58–0.68$  а.ф. (см. табл. 2, ан. 13, 14).

В псевдоморфозах по минералам группы гумита (см. рис. 7к, 9а–в, 10а–г) серпентин другой – петельчатый, с меньшими концентрациями  $F$  (0.13–0.28 а.ф.) и  $Al$  (не более 0.02 а.ф.) (см. табл. 2, ан. 15–17). Железистость меняется от 0.02–0.04 (в псевдоморфозах по норбергиту) до 0.06–0.07 (в псевдоморфозах по хондродиту, который здесь содержит больше  $Fe$ , чем норбергит). Цвет варьируется от бледно-желтого до оливково-зеленого; нередко замещенные кристаллы выглядят красными или густо-малиновыми благодаря включениям флюорита и каймам позднего гематита. Морфология позволяет отнести такой серпентин к лизардиту, что подтверждается данными ИК-спектроскопии (см. рис. 3е). Рентгенографическая и термографическая диагностика в данном случае затруднена ввиду сложности отбора мономинеральной пробы, свободной от примеси серпентина основной массы.

Хондродит и норбергит (табл. 5) составляют медово-желтые или темно-оранжевые хорошо образованные кристаллы и субидiomорфные зерна размером от 0.1 до 2 мм. Эти фторсиликаты редко сохраняются неизмененными и обычно в значительной степени замещены серпентином и флюоритом, местами – доломитом. В метасоматитах без выраженной ритмичной полосчатости оба минерала встречаются в виде мелких гнезд среди хризотил-антигоритовой матрицы. В составе ритмичных полос отмечен только хондродит.

Доломит находится в породе не только в псевдоморфозах по фторсиликатам и в агрегатах с хондродитом, но и в виде гнезд из бесцветных ромбоэдрических кристаллов размером от 0.5 до 2 см; кроме того, он образует ветвистые тонкие прожилки (0.5–1.0 мм толщиной), секущие хризотил-антигоритовую матрицу, жилки высокофтористого хризотила, зерна магнетита и фторapatита (см. рис. 8г, 10е). Весь он обогащен  $Fe$  и  $Mn$ ; вариации его химического состава отражены в табл. 4. В доломит-хондродитовых агрегатах среди доломитовой массы встречаются неправильной формы участки, по составу отвечающие магнезиальному



**Таблица 4.** Химический состав доломита из апоскарновых серпентинитов рудопроявления Клара, мас. %**Table 4.** Chemical composition of dolomite from aposkarn serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Анализы											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CaO	28.24	28.51	28.81	28.36	27.97	27.75	29.40	29.19	30.78	29.84	27.28	28.72
MgO	18.42	16.67	15.90	18.30	20.46	19.68	18.82	19.29	16.45	15.05	18.78	19.63
MnO	2.86	4.30	4.38	2.37	1.78	1.69	2.67	3.05	3.56	7.49	2.33	0.96
FeO	1.79	2.06	1.90	2.41	1.88	1.64	0.64	0.61	1.41	0.08	1.85	1.72
CO <sub>2</sub> расч.*	47.21	47.25	45.85	47.24	48.67	47.39	47.74	48.35	47.26	46.57	47.34	47.71
Формула в расчете на сумму металлов, равную 2												
Сумма	98.51	98.78	98.84	98.69	100.76	98.15	99.28	100.49	99.46	99.03	98.59	98.74
Ca	0.982	0.990	1.031	0.985	0.943	0.961	1.010	0.991	1.069	1.051	0.980	0.988
Mg	0.891	0.836	0.792	0.884	0.960	0.948	0.900	0.911	0.795	0.738	0.906	0.940
Mn	0.079	0.118	0.124	0.065	0.047	0.046	0.072	0.085	0.098	0.209	0.064	0.046
Fe	0.048	0.056	0.053	0.066	0.049	0.044	0.017	0.016	0.038	0.002	0.050	0.026

Примечание. \*Содержание CO<sub>2</sub> рассчитано по стехиометрии. 1 – из гнезда в пироксеновом скарне; 2–4 – из красно-бурых ритмов с хондритом; 5, 6 – из псевдоморфоз по норбергиту и хондриту; 7–10 – из прожилков в хризотил-антигоритовой породе; 11, 12 – крупнокристаллический из хризотил-антигоритовой породы.

Note. \*The CO<sub>2</sub> content is calculated by stoichiometry. 1 – from pyroxene skarn; 2–4 – from red-brown rhythms with chondrodite; 5, 6 – from pseudomorphs after norbergite and chondrodite; 7–10 – from veins in chrysotile-antigorite rock; 11, 12 – large-crystalline from chrysotile-antigorite rock.

кальциту (Ca<sub>0.87</sub>Mg<sub>0.09</sub>Fe<sub>0.04</sub>)<sub>Σ1.00</sub>CO<sub>3</sub> (см. рис. 10в). Такой кальцит (вероятно, реликтовый) отчасти замещается тонкозернистым флюоритом.

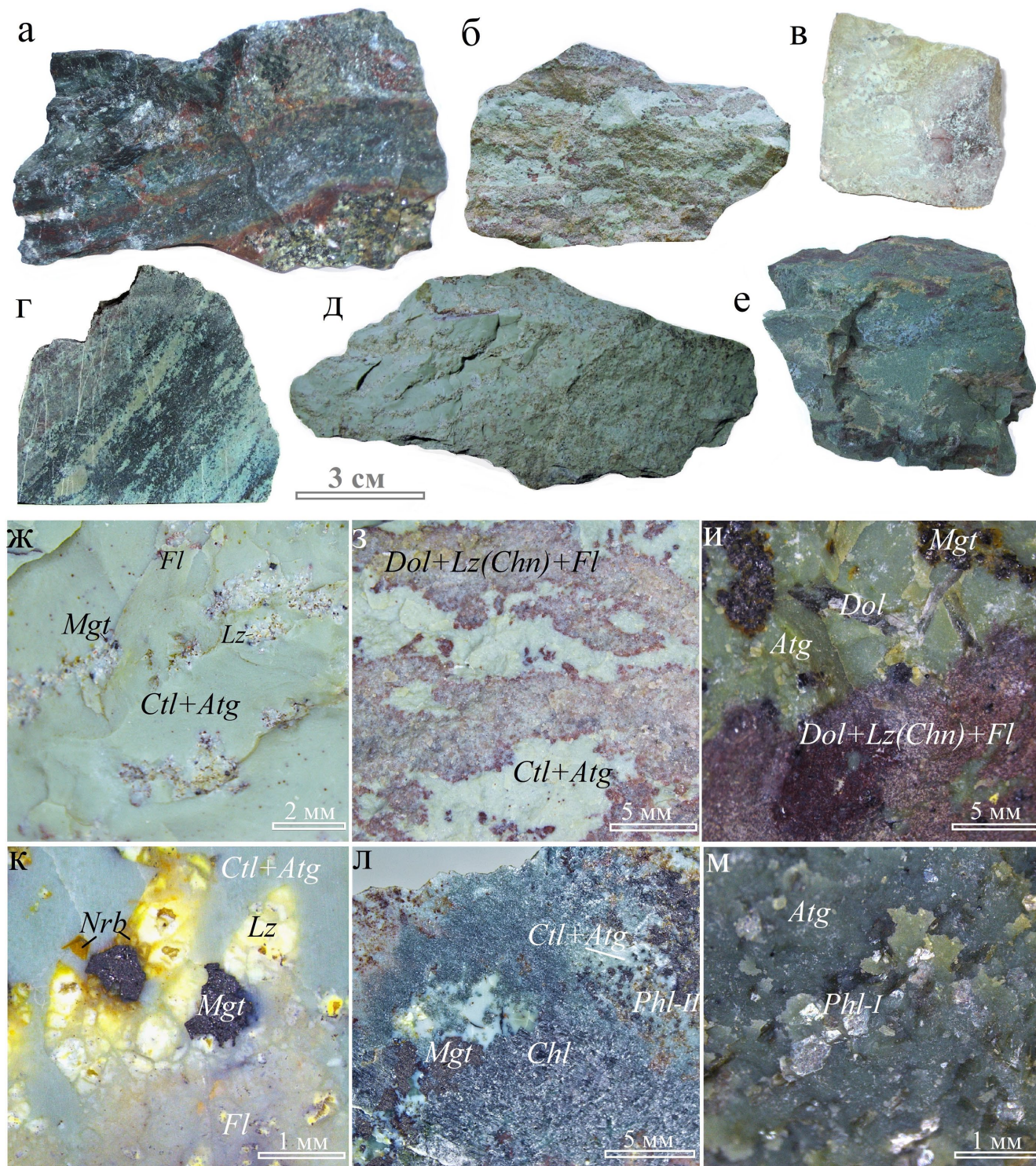
Флогопит, как и в пироксеновой зоне скарнов, представлен двумя генерациями. Флогопит I образует бесцветные и бледно-зеленые чешуйки размером от 0.1 до 2 мм, хаотично рассеянные в антигоритовой или хризотил-антигоритовой матрице (см. рис. 7м, 9г, 10е, ж). В разных участках породы количество такого флогопита существенно меняется – от полного отсутствия до 15–20 об. %. Эта слюда маложелезистая (Fe = 0.01–0.03), обогащенная Ti (0.14–0.16 а.ф.) и Cr<sup>3+</sup> (0.01–0.04 а.ф.); концентрация F составляет 0.29–0.48 а.ф. (см. табл. 3, ан. 8–11; рис. 6). Флогопит II составляет тонкие прожилки и гнезда из зеленовато-коричневых чешуек величиной до 0.2 мм (см. рис. 7л, 9д, е). Он характеризуется высоким содержанием F (0.67–0.95 а.ф.) (табл. 3, ан. 12–14). Железистость варьируется от 0.05 до 0.15 (см. рис. 6), количество Ti и Cr – ниже порога обнаружения электронно-зондовым методом. Вокруг прожилков флогопита II, как правило, развиты оторочки из мелких сферолитов высокоглиноземистого антигорита (см. рис. 9д, е).

Клинохлор отмечается в виде мелких (до 1 мм) темно-зеленых пластинок, единичных или собранных в веерообразные сростки. Местами он составляет гнезда до 3 см в поперечном сечении (см. рис. 7л). Состав клинохлора отвечает эмпирической формуле: (Mg<sub>4.75</sub>Al<sub>0.90</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.29</sub>Mn<sub>0.01</sub>)<sub>Σ5.95</sub>[Si<sub>3.21</sub>Al<sub>0.79</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>8.00</sub>.

Флюорит наблюдается в псевдоморфозах по хондриту и норбергиту, где находится в тесном срастании с серпентином, а также образует многочисленные малиновые прожилки (в том числе совместно с флогопитом II) мощностью от 0.01 до 3 мм и хлопьевидные вроски до 0.5 мм в хризотил-антигоритовой матрице, придающие серпентиновому агрегату насыщенный сиреневый оттенок.

Фторапатит распределен в породе неравномерно, отдельными участками его количество достигает 10 об. %. Он образует вытянутые зеленовато-желтые зерна длиной до 0.5 мм, рассеянные как в хризотил-антигоритовом агрегате, так и среди скоплений доломита, минералов группы гумита, магнетита и флогопита. По химическому составу выделяются две его разновидности. Первая – высокофтористая, не содержащая примесных катионов в значимых количествах; ее эмпирическая формула близка к теоретической: Ca<sub>5.00</sub>P<sub>3.00</sub>O<sub>12</sub>(F<sub>0.97</sub>OH<sub>0.02</sub>Cl<sub>0.01</sub>)<sub>Σ1.00</sub>. Вторая разновидность, установленная в ассоциации с Cr- и Ti-содержащим флогопитом I, характеризуется меньшей концентрацией фтора, а также присутствием примесей Si, Sr и Fe; ее эмпирическая формула имеет вид: (Ca<sub>4.98</sub>Sr<sub>0.01</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>0.01</sub>)<sub>Σ5.00</sub>(P<sub>2.97</sub>Si<sub>0.03</sub>)<sub>Σ3.00</sub>O<sub>12</sub>(F<sub>0.75</sub>Cl<sub>0.04</sub>OH<sub>0.21</sub>)<sub>Σ1.00</sub>.

Магнетит наблюдается в виде изометричных зерен и октаэдрических кристаллов величиной 0.01–0.5 мм, слагающих субпараллельные полосы, либо в виде единичных зерен, хорошо оформленных кристаллов величиной до 8 мм и их сростков, рассеянных в по-



**Рис. 7.** Хризотил-антигоритовые серпентиниты, развитые по форстеритовой зоне скарнов рудопроявления Клара.

а – граница между апопироксеновым серпентин-тальковым агрегатом и апофорстеритовой магнетит-антигоритовой породой; б–е – текстурные разновидности хризотил-антигоритовых серпентинитов; ж – хризотил-антигоритовый агрегат с вкраплениями магнетита, флюорита и позднего лизардита, замещающего минералы группы гумита; з–и – полосы, состоящие из доломита, флюорита и лизардита, замещающего хондродит, среди антигоритового или хризотил-антигоритового агрегата; к – псевдоморфозы лизардита по норбергиту; л – хлорит, флогопит II и магнетит в хризотил-антигоритовой матрице; м – флогопит I среди антигорита. *Atg* – антигорит, *Ctl* – хризотил, *Lz* – лизардит, *Chn* – хондродит, *Nrb* – норбергит, *Dol* – доломит, *Fl* – флюорит, *Phl* – флогопит, *Chl* – хлорит, *Mgt* – магнетит.



**Fig. 7.** Chrysotile-antigorite serpentinites developed after the forsterite skarn zone of the Klara mine.

a – the boundary between the apo-pyroxene serpentine-talc aggregate and apo-forsterite magnetite-antigorite rock; б–е – textural varieties of the chrysotile-antigorite serpentinites; ж – chrysotile-antigorite aggregate with inclusions of magnetite, fluorite and late lizardite; з–и – bands consisting of dolomite, fluorite and lizardite, replacing chondrodite, among the antigorite or chrysotile-antigorite aggregate; к – pseudomorphs of lizardite after norbergite; л – chlorite, phlogopite II and magnetite in chrysotile-antigorite matrix; м – phlogopite I among the antigorite. *Atg* – antigorite, *Ctl* – chrysotile, *Lz* – lizardite, *Chn* – chondrodite, *Nrb* – norbergite, *Dol* – dolomite, *Fl* – fluorite, *Phl* – phlogopite, *Chl* – chlorite, *Mgt* – magnetite.

роде (см. рис. 7). В качестве примесей в нем фиксируются Mg (0.4–0.8 мас. % MgO), Mn (0.3–0.7 мас. % MnO) и Ti (0.2–0.4 мас. % TiO<sub>2</sub>). В тесных сростаниях с магнетитом находится пиррофанит, размер зерен которого достигает 0.2 мм (см. рис. 10ж); состав этого оксида варьируется от  $(\text{Mn}^{2+}_{0.54}\text{Fe}^{2+}_{0.45}\text{Mg}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{Ti}_{1.00}\text{O}_3$  до  $(\text{Mn}^{2+}_{0.91}\text{Fe}^{2+}_{0.07}\text{Mg}_{0.02})_{\Sigma 1.00}\text{Ti}_{1.00}\text{O}_3$ .

Индивиды магнетита нередко покрыты тончайшими красноватыми корочками гематита. Гематит образует также мелкие хлопьевидные включения и прожилки в хризотил-антигоритовом агрегате, местами – тонкозернистые скопления по краям зерен доломита и измененных минералов группы гумита (см. рис. 10г).

Халькогениды редки. Из них наиболее распространен сфалерит в виде зерен неправильной формы величиной до 2 мм, которые либо вырастают в магнетит (см. рис. 10з), либо частично замещаются им. Количество Fe в сфалерите варьируется от 0.5 до 4.8 мас. % (0.01–0.08 а.ф.). Встречаются арсенопирит, галенит и висмутин, образующие кристаллы до 0.02 мм и тоже иногда вырастающие в магнетит, а также акантит в виде ветвистых тончайших (первые микроны) прожилков во флюорите и корочек на арсенопирите (см. рис. 10и).

В виде мелких (<0.01 мм) включений в магнетите отмечены касситерит (см. рис. 10з) и шеелит. Встречается бадделейт (кристаллы до 0.1 мм), содержащий до 1.5 мас. % HfO<sub>2</sub> (рис. 10ж).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

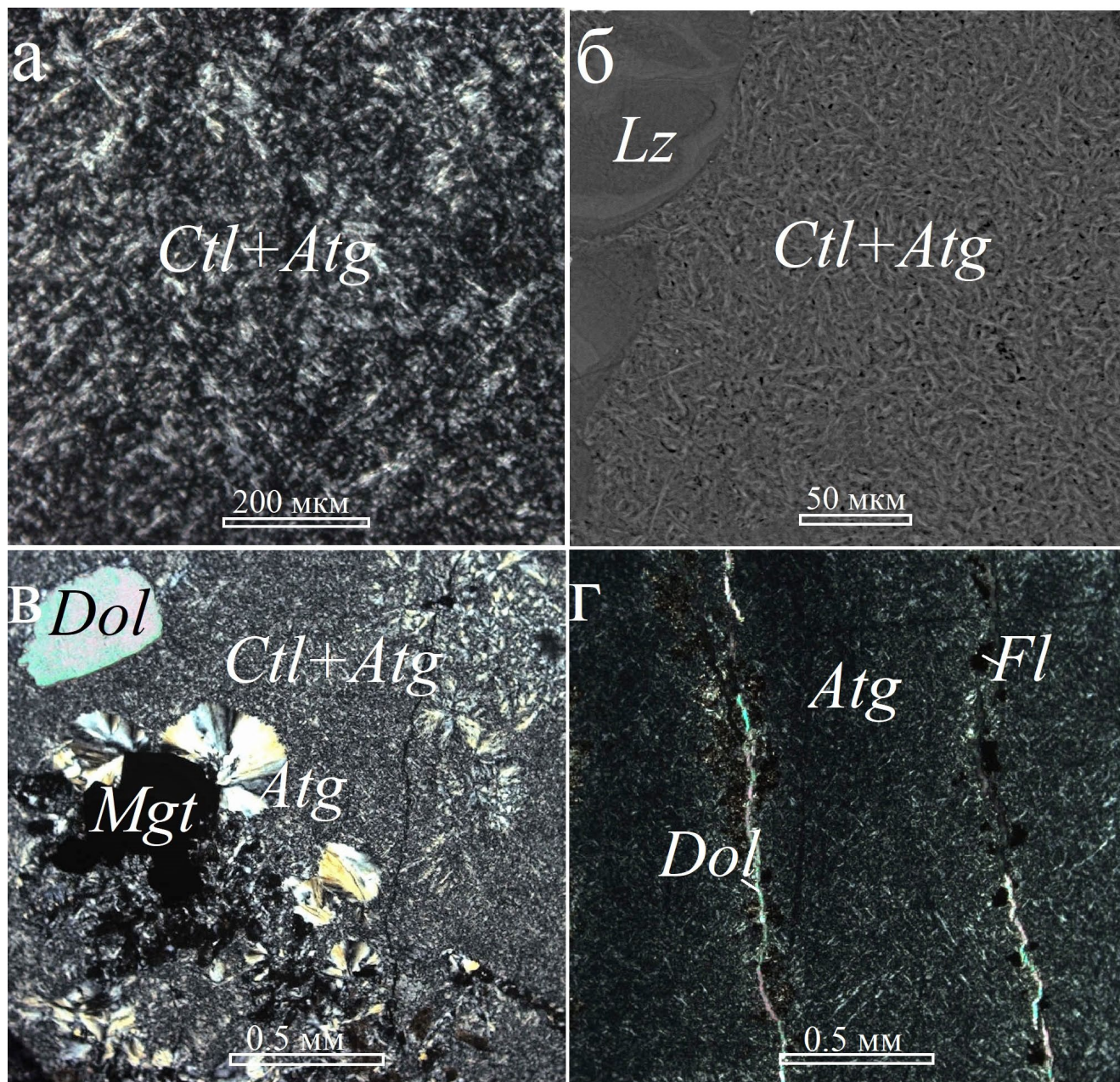
### Фтор в минералах подгруппы серпентина

Особенностью серпентина из апоскарновых метасоматитов рудопроявления Клара является постоянное присутствие в нем существенной примеси фтора. Стоит подчеркнуть, что концентрации этого галогена хорошо воспроизводятся при независимых измерениях электронно-зондовым методом с помощью энергодисперсионного и волнового спектрометров. При низком содержании Fe (<4 мас. % FeO в большинстве анализов) неточность в определении F, связанная с наложением линий FKα и FeLα, оказывается весьма незначительной: поправка в таком случае составляет не более 0.05 мас. % (Flemetakis et al., 2020). Появление примесного фтора нельзя объяснить присутствием включений флюорита, поскольку кальция в полу-

ченных анализах нет. Механические примеси магнезиальных F-содержащих фаз (например, селлаита MgF<sub>2</sub>) тоже не зафиксированы ни одним из использованных методов.

Как показывают данные кристаллохимического моделирования (Figovy et al., 2021), в силу близости размеров ионов F<sup>–</sup> и (OH)<sup>–</sup> (1.33 и 1.37 Å соответственно (Shannon, 1976)) триоктаэдрические слоистые силикаты магнезия, в том числе члены подгруппы серпентина, могут выступать хорошими концентраторами фтора. Между тем фтористый серпентин в природе весьма редок. В серпентине офиолитовых комплексов концентрация фтора, как правило, составляет <0.03 мас. %, т. е. находится на уровне предела обнаружения электронно-зондовым методом (Debret et al., 2014; Flemetakis et al., 2022). Описанные в литературе находки образцов с более существенным содержанием этого компонента относятся к объектам магнезиально-скарновой формации, а также к апогипербазитовым изумрудоносным метасоматитам (слюдитам), которые принято рассматривать либо как десилицированные пегматиты (Власов, Кутукова, 1960), либо как темнослюдистые грейзены (цветитеры) по серпентинитам (Гинзбург, 1959; Беус, 1960; Спиридонов и др., 2000). Так, лизардит с содержанием 10.0 мас. % = 1.50 а.ф. F описан в виде жилок среди антигоритовых серпентинитов в экзоконтактах слюдитовых тел Мариинского месторождения (Изумрудные копи, Средний Урал) (Жернаков, 2009). В гидротермально измененных скарнах Сьерра-Невады (Калифорния, США) и Тейско-го железорудного месторождения (Хакасия) известен серпентин с 0.2–0.9 мас. % = 0.02–0.13 а.ф. F (Зубков и др., 1988; Myers, 1988), а в скарново-магнетитовом месторождении Сувангфен на севере Китая обнаружен антигорит с концентрацией фтора 2.5 мас. % = 0.37 а.ф. F (Pu, Shou-Tsuen, 1965). Искусственным путем удалось получить антигорит с содержанием лишь до 0.45 мас. % = 0.07 а.ф. F (Flemetakis et al., 2022). Физико-химические параметры образования фтористых разновидностей минералов подгруппы серпентина еще требуют изучения.

На рудопроявлении Клара наиболее богат фтором прожилковый хризотил из хризотил-антигоритовых серпентинитов; несколько меньшие, но тоже весьма значительные величины концентрации F характерны для тонкокристаллической ма-



**Рис. 8.** Микростроение голубовато-зеленой основной массы хризотил-антигоритовых серпентинитов рудопроявления Клара.

а, б – тонкоперистый хризотил-антигоритовый агрегат; в – сферолиты антигорита, нарастающие на кристаллы магнетита; г – антигоритовый агрегат с прожилками доломита и флюорита. *Atg* – антигорит, *Ctl* – хризотил, *Lz* – лизардит, *Dol* – доломит, *Fl* – флюорит, *Mgt* – магнетит. а, в, г – фото в проходящем свете, николи скрещены, б – РЭМ-фото в отраженных электронах.

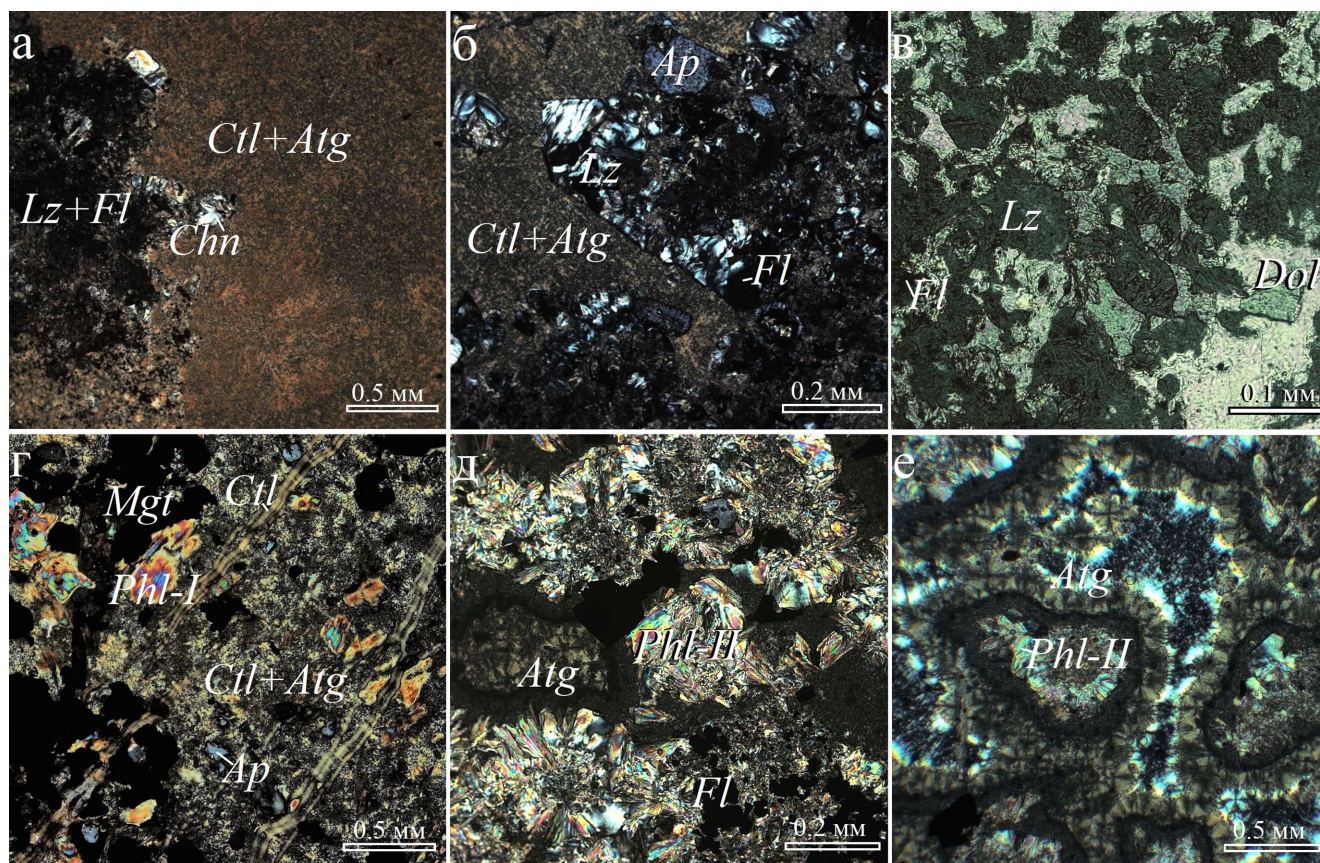
**Fig. 8.** Microstructure of the bluish-green bulk of chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine.

а, б – fine-feathered chrysotile-antigorite aggregate; в – spherulites of antigorite growing on magnetite crystals; г – antigorite aggregate with veins of dolomite and fluorite. *Atg* – antigorite, *Ctl* – chrysotile, *Lz* – lizardite, *Dol* – dolomite, *Fl* – fluorite, *Mgt* – magnetite. а, в, г – in transmitted light with crossed nicols, б – SEM (BSE) images.

трицы этих метасоматитов и для серпентина в зеркалах скольжения (см. рис. 5а). Лизардит и хризотил из псевдоморфоз по форстериту, минералам

группы гумита и диопсиду менее обогащены этим галогеном, а аподоломитовые разности почти не содержат фтора.





**Рис. 9.** Хризотил-антигоритовые серпентиниты рудопроявления Клара.

а, б – скопления кристаллов хондродита, замещенных лизардитом и флюоритом, в хризотил-антигоритовой матрице; в – псевдоморфозы лизардита и флюорита по хондродиту среди доломита; г – магнетит, флогопит I и фторапатит в хризотил-антигоритовом агрегате с прожилками хризотила; д, е – каймы сферолитов вокруг агрегатов флогопита II в антигоритовой матрице. *Atg* – антигорит, *Ctl* – хризотил, *Lz* – лизардит, *Chn* – хондродит, *Dol* – доломит, *Fl* – флюорит, *Phl* – флогопит, *Mgt* – магнетит, *Ap* – апатит. Фото в проходящем свете, николи скрещены.

**Fig. 9.** Chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine.

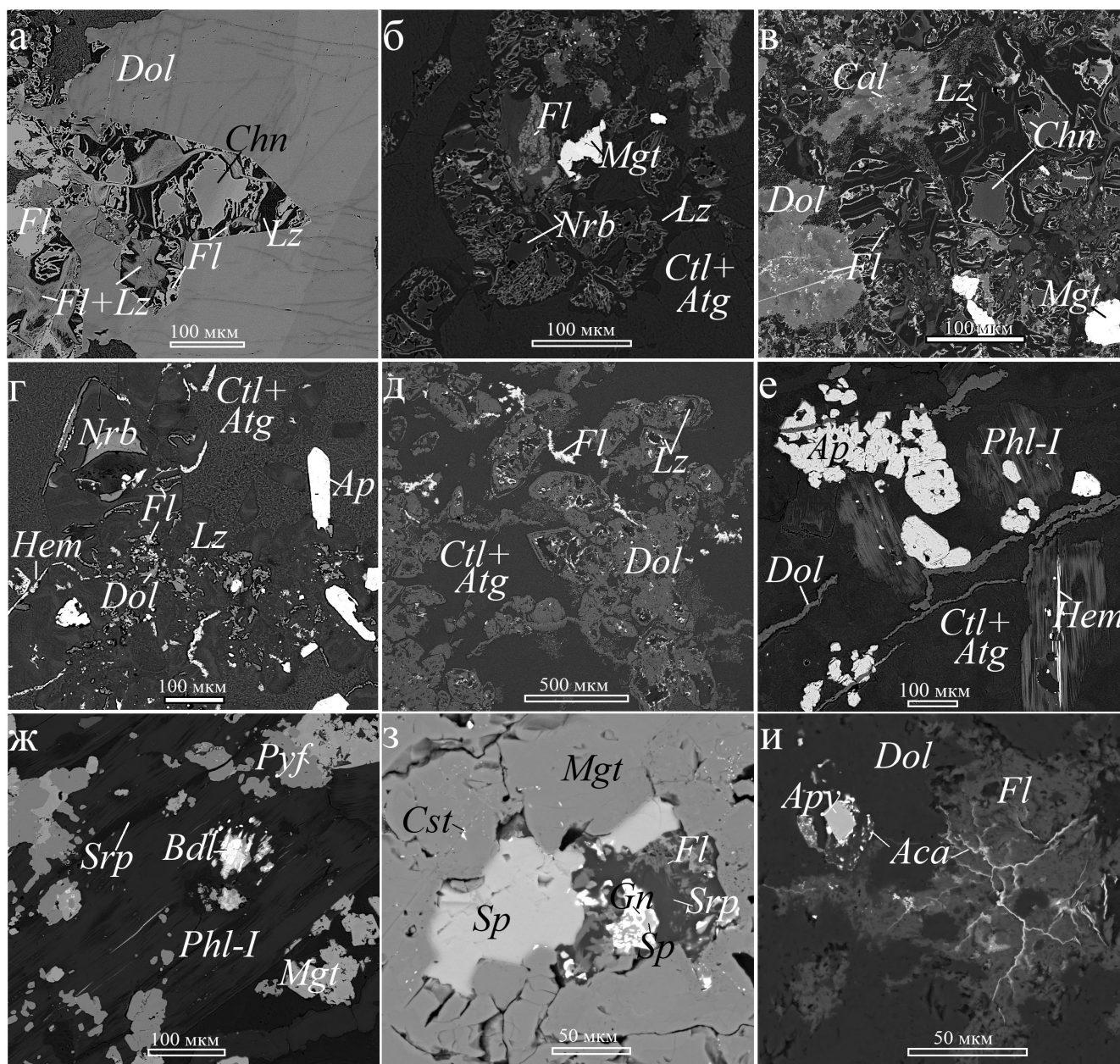
а, б – clusters of chondrodite crystals replaced by lizardite and fluorite in a chrysotile-antigorite matrix; в – pseudomorphs of lizardite and fluorite after chondrodite among dolomite; г – magnetite, phlogopite I and fluorapatite in a chrysotile-antigorite aggregate with chrysotile veins; д, е – rims of spherulites around phlogopite II aggregates in antigorite matrix. *Atg* – antigorite, *Ctl* – chrysotile, *Lz* – lizardite, *Chn* – chondrodite, *Dol* – dolomite, *Fl* – fluorite, *Phl* – phlogopite, *Mgt* – magnetite, *Ap* – apatite. Images in transmitted light with crossed nicols.

### Генезис хризотил-антигоритовых серпентинитов

Хризотил-антигоритовые серпентиниты выделяются не только повышенной концентрацией F в серпентине, но и значительной интенсивностью переработки исходной породы, приведшей к утрате ее структурных особенностей. Положение в метасоматической колонке между пироксеновой зоной и кальцифирами, хорошо заметная ритмичная полосчатость и ряд других признаков позволяют считать протолитом этих серпентинитов форстеритовую зону скарнов. Между тем, согласно многочисленным петрографическим опи-

саниям (Лодочников, 1936; Шабынин, 1973; Myers, 1988; Jesus et al., 2003; Yao et al., 2014; Jansson et al., 2021), типичные серпентиновые гидротермалиты, развивающиеся на регрессивном этапе скарнообразования по существенно форстеритовым зонам скарнов, наследуют зернистую структуру последних и характеризуются выраженным гребенчато-петельчатым микростроением агрегатов. На рудопроявлении Клара таков офикальцит, в составе которого резко преобладает лизардит (Булах и др., 2024). Обширные материалы изучения офиолитовых комплексов (Штейнберг, Чашухин, 1977; Mellini et al., 1987; Юркова, 1991; Peretti et al., 1992; O'Hanley, 1996; Варлаков, 1999; Макеев, Брянчани-





**Рис. 10.** Хризотил-антигоровые серпентиниты рудопроявления Клара.

а–г – частичные псевдоморфозы лизардита и флюорита по кристаллам хондродита и норбергита; д – полные лизардит-доломитовые псевдоморфозы по минералу группы гумита; е – прожилки доломита, фторапатит и флогопит I в хризотил-антигоровом агрегате; ж – пиррофанит-магнетитовые сростки в ассоциации с флогопитом I и бадделейтом; з – вросстки сфалерита, галенита и касситерита в магнетите; и – арсенопирит и акантит среди флюорита и доломита. *Atg* – антигорит, *Ctl* – хризотил, *Lz* – лизардит, *Chn* – хондродит, *Nrb* – норбергит, *Dol* – доломит, *Fl* – флюорит, *Phl* – флогопит, *Ap* – апатит, *Mgt* – магнетит, *Hem* – гематит, *Pyf* – пиррофанит, *Bdl* – бадделейт, *Sp* – сфалерит, *Gn* – галенит, *Apy* – арсенопирит, *Aca* – акантит. РЭМ-фото в отраженных электронах.

**Fig. 10.** Chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine.

а–г – partial pseudomorphs of lizardite and fluorite after chondrodite and norbergite; д – complete lizardite-dolomite pseudomorphs after humite-group minerals; е – veins of dolomite, fluorapatite and phlogopite I in a chrysotile-antigorite aggregate; ж – pyrophanite-magnetite clusters in association with phlogopite I and baddeleyite; з – inclusions of sphalerite, galena and cassiterite in magnetite; и – arsenopyrite and acanthite among fluorite and dolomite. *Atg* – antigorite, *Ctl* – chrysotile, *Lz* – lizardite, *Chn* – chondrodite, *Nrb* – norbergite, *Dol* – dolomite, *Fl* – fluorite, *Phl* – phlogopite, *Ap* – apatite, *Mgt* – magnetite, *Hem* – hematite, *Pyf* – pyrophanite, *Bdl* – baddeleyite, *Sp* – sphalerite, *Gn* – galena, *Apy* – arsenopyrite, *Aca* – acanthite. SEM (BSE) images.



**Таблица 5.** Химический состав минералов группы гумита из хризотил-антигоритовых серпентинитов рудопроявления Клара, мас. %**Table 5.** Chemical composition of the humite-group minerals from chrysotile-antigorite serpentinites of the Klara mine, wt %

Компонент	Норбергит				Хондродит			
MgO	59.49	59.14	59.49	60.12	53.11	50.83	54.83	54.15
MnO	0.28	0.26	0.30	0.30	0.80	1.23	0.73	0.84
FeO	1.58	1.50	1.70	1.49	6.82	8.62	5.45	6.02
SiO <sub>2</sub>	28.57	28.28	27.91	28.11	33.22	32.33	33.49	33.32
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.09	0.31	0.19	0.13	0.09	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0.18	0.09	—	—	—	—
F	15.67	15.41	14.33	17.49	6.44	6.74	6.75	6.58
H <sub>2</sub> O <sub>расч</sub> *	1.75	1.66	2.26	0.84	2.08	1.85	2.01	2.11
O=F <sub>2</sub>	–6.60	–6.49	–6.03	–7.36	–2.71	–2.84	–2.84	–2.73
Сумма	100.96	99.86	100.45	101.25	99.89	98.85	100.42	100.19
Формула в расчете на сумму M-катионов, равную								
	3				5			
Mg	2.94	2.95	2.93	2.95	4.62	4.51	4.70	4.67
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.06	0.04	0.04
Fe <sup>2+</sup>	0.04	0.04	0.05	0.04	0.33	0.43	0.26	0.29
Ti	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	—	—
ΣM	3.00	3.00	3.00	3.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Si	0.95	0.94	0.92	0.92	1.94	1.92	1.93	1.93
P	—	—	0.01	0.00	—	—	—	—
ΣT	0.95	0.94	0.93	0.92	1.94	1.92	1.93	1.93
OH	0.36	0.37	0.50	0.18	0.81	0.73	0.77	0.81
F	1.64	1.63	1.50	1.82	1.19	1.27	1.23	1.19

Примечание. \*Содержание H<sub>2</sub>O рассчитано по стехиометрии: (OH + F) = 2. ΣM = Mg + Mn + Fe + Ti, ΣT = Si + P.

Note. \*The H<sub>2</sub>O content is calculated by stoichiometry: (OH + F) = 2. ΣM = Mg + Mn + Fe + Ti, ΣT = Si + P.

нова, 1999; Evans, 2004) свидетельствуют, что при гидротермальной переработке ультраосновных пород на фоне снижения температуры образуются исключительно лизардитовые серпентиниты, доля раннего антигорита в которых редко превышает 5 об. %; антигоритизация же развивается по частично или полностью лизардитизированным породам в ходе прогрессивного регионального или контактового метаморфизма в температурном диапазоне 300–500°C. Породообразующий хризотил тоже характерен для серпентинитов, в той или иной мере претерпевших рекристаллизацию (Evans, 2004).

На основании сказанного можно заключить, что хризотил-антигоритовые серпентиниты рудопроявления Клара сформировались в результате преобразования существенно лизардитовых серпентинитов, возникших на поздних этапах скарнового процесса за счет гидратации форстерита. Обилие флюорита, присутствие высокофтори-

стого флогопита и минералов группы гумита, значительная концентрация фтора в самом серпентините позволяют предположить, что такое преобразование связано с грейзеновым процессом. Здесь стоит пояснить, что в отечественной литературе термин “грейзенизация скарнов” употребляется в двух значениях. Во-первых, в соответствии с теорией кислотно-основной эволюции магматогенных флюидов Д.С. Коржинского (1969), под ним подразумевается начало кислотной стадии регрессивного этапа скарнообразования, характеризующееся развитием богатых фтором минералов и ростом содержания SiO<sub>2</sub> в породе. Смена минеральных ассоциаций в этом случае обусловлена эволюцией химического состава того самого флюида, который вызвал скарнирование исходной породы, при его охлаждении до температуры, приблизительно соответствующей условиям развития “классических” грейзенов, – 400–500°C (Александров, 1990; Шабынин, 1973). Во-вторых, грейзени-

зация может быть самостоятельным процессом, связанным с воздействием на скарны, в том числе уже полностью “остывшие”, более поздних плутоногенных фторводородных флюидов. Ярким примером апоскарновых грейзенов такого типа в пределах Питкярантского рудного района являются метасоматиты рудного поля Люпикко, формирующие единую пространственную систему с топаз-кварц-мусковитовыми грейзеновыми телами, развитыми по алюмосиликатным породам (Никольская, Ларин, 1972).

Наложение грейзенового процесса на магнезиальные скарны, вероятно, происходило и в районе рудопроявления Клара. По данным геологического картирования (Ларин и др., 1991; Ладожская..., 2020), метаосадочные толщи в районе проявления прорываются биотит-амфиболовыми гранитами I фазы внедрения и литий-фтористыми (топаз-содержащими Li-сидерофиллитовыми (Коньшев и др., 2020)) гранитами III фазы Салминского батолита. Внедрение последних, очевидно, не могло не оказать воздействия на ранние скарны, сопряженные с гранитами I фазы. Известно, что в непосредственной близости к выработкам группы Клара, в зоне контакта карбонатного горизонта с дайкой Li-F гранитов, геологоразведочными работами 1960–1970-х гг. действительно выявлены тела апоскарновых грейзенов с Sn-Be-Zn минерализацией (Ладожская..., 2020). Детальные минералогические описания этих метасоматитов не опубликованы, поэтому неясно, как они соотносятся с ассоциациями, описанными в нашей работе. На соседнем рудном поле Люпикко главные минералы апоскарновых грейзенов представлены фтористыми слюдами ряда флогопит-аннит, флюоритом, фтористым везувианом, бериллосиликатами группы гельвина, магнетитом, касситеритом, сфалеритом, арсенопиритом; встречаются редкие минералы Be и B – фенакит, хризоберилл, бромеллит, бехоит, тааффеит, гамбергит, берборит (Gerasimova, 2007; Иващенко, Голубев, 2015; Ivashchenko, 2021). Добавим, что присутствует там и антигорит, хотя его существенно меньше, чем на рудопроявлении Клара.

В целом грейзенизация как кислотный процесс протекает с накоплением в породе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , концентрация которых при достаточной степени однородности протолита возрастает от фронта замещения к тыловым зонам грейзеновой метасоматической колонки. Так, для апогипербазитовых изумрудноносных слюдитов типичная зональность имеет вид: мусковит-плагиоклазовая зона → флогопитовая зона → амфиболовая зона → актинолит-хлоритовая зона → тальковая зона → серпентиниты (Жернаков, 2009). Рассматриваемые хризотил-антигоритовые серпентиниты, таким образом, можно отнести только к краевой зоне апоскарновых грейзенов. Атомная доля Si относительно Mg в серпентине (2 : 3) возрастает только относительно

форстерита, где  $\text{Si} : \text{Mg} = 1 : 2$ , а в минералах группы гумита она даже уменьшается (1 : 3 для норбергита и 2 : 5 для хондродита). Возможно также, что антигоритизация была вызвана не собственно воздействием кислотного флюида, отделившегося от Li-F гранитов, а нагревом поровых растворов до температуры не менее  $\approx 300^\circ\text{C}$  (начало перехода лизардита в антигорит (Evans, 2004)), но и не выше  $480^\circ\text{C}$  (далее при  $P = 1$  кбар из антигорита образуются тальк и форстерит) при высокой концентрации фтора в среде. Пневматолито-гидротермальный процесс с привнесением вещества, выраженный в образовании прожилков флюорита и фтористого флогопита, в таком случае локально накладывался на уже антигоритизированные породы. Породообразующий хризотил развивался либо в результате изменения антигорита при последующем снижении температуры, либо одновременно с антигоритом в участках с повышенной pH среды: поля стабильности антигорита и хризотила перекрываются в температурном диапазоне  $250\text{--}400^\circ\text{C}$ , но для кристаллизации последнего более благоприятна повышенная щелочность флюидов (Варлаков, 1999; Evans, 2004). Замещение минералов группы гумита лизардитом относится уже, очевидно, к сравнительно низкотемпературным поздним этапам процесса.

#### Особенности серпентинизации в пироксеновой скарновой зоне

В пироксеновой зоне антигоритизация, несомненно, тоже имела место, однако существенная часть серпентина здесь представлена низкотемпературной полиморфной модификацией – лизардитом. Объяснить это можно исходя из нескольких фактов. Во-первых, в процессах серпентинизации диопсид существенно более устойчив по сравнению с оливином (Шабынин, 1973), т. е. ко времени повторного повышения температуры флюидов значительный объем пироксеновой породы мог сохраняться почти не измененным. Во-вторых, если серпентинизация форстерита – процесс кислотной направленности, сопровождающийся увеличением доли Si относительно Mg, то при замещении диопсида количество Si, напротив, уменьшается. Из этого следует, что развитие серпентина по диопсиду под действием флюидов высокой кислотности маловероятно; в этой обстановке, скорее, будут образовываться фазы, более богатые Si – тальк и амфиболы. Таким образом, можно предположить, что в прогрессивном пневматолито-гидротермальном процессе антигорит возникал только в тех участках, которые уже были замещены лизардитом, а непосредственно по пироксену развивались фтористый тальк и антофиллит. Приблизительно в это же время происходила кристаллизация серпентина внутри тектонических нарушений (появившихся

ся, вероятно, в связи с внедрением дайки Li-F гранитов III фазы), на что указывает высокая концентрация в нем фтора. В ходе последующего гидротермального процесса на фоне падения температуры и роста основности флюидов началось повторное образование лизардита с замещением остатков диопсида и отчасти талька и антофиллита.

### Парагенетические минеральные ассоциации апоскарновых серпентинитов

Наиболее ранняя высокотемпературная магнезиально-скарновая ассоциация, включающая форстерит, диопсид, шпинель и кальцит, здесь практически не сохраняется – к ней относится только реликтовый диопсид.

Следующий этап становления магнезиальных скарнов – ранняя щелочная стадия скарнообразования – характеризуется, согласно (Шабынин, 1973; Александров, 1990), интенсивной флогопитизацией шпинель-пироксеновых скарнов и замещением форстерита минералами группы гумита в существенно оливиновых зонах; в это же время появляется фторапатит. В серпентинитах по диопсидовым скарнам реликтовые минералы данной стадии представлены в первую очередь умеренно фтористым маложелезистым флогопитом I и фторапатитом. Апатит-биотитовый геотермометр (Zhu, Sverjensky, 1992) при заданном давлении 1 кбар дает для этого парагенезиса значения температуры в диапазоне 580–610°C.

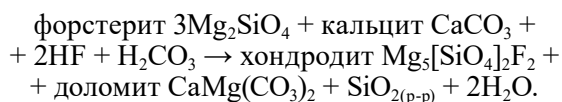
Флогопит I из хризотил-антигоритовых серпентинитов отличается повышенной концентрацией Ti и существенной примесью Cr, кроме того, он более богат глиноземом. Все это в совокупности указывает на возможную его принадлежность к силикатно-карбонатной ассоциации, возникшей в период свекофеннского регионального метаморфизма; однако в таком случае приходится констатировать, что в период скарнообразования при внедрении салминских гранитов этот флогопит сохранялся практически неизменным. Более вероятно, что его развитие все же связано со скарновым процессом. Источником Cr, вероятно, были графитовые прослои в мраморах. Оценка температуры кристаллизации этой слюды затруднена: применение апатит-биотитовых геотермометров, основанных на распределении фтора между слюдой и апатитом, в данном случае некорректно, поскольку входение Ti в структуру флогопита обычно сопровождается замещением части OH-групп на O<sup>2-</sup> (Чуканов и др., 2008), а геотермометр (Hengry et al., 2005) откалиброван для метапелитов, сформировавшихся при  $P = 4–6$  кбар.

Высокофтористые и железистые разности флогопита II, аннит и большая часть флюорита, по-видимому, являются продуктами грейзенового процесса.

Этап, на котором происходила кристаллизация хондродита и норбергита, достоверно определить сложно. С одной стороны, появление минералов группы гумита, как уже было сказано, связывают с ранней щелочной стадией скарнообразования; с другой стороны, они встречаются и в апогипербазитовых слюдитах (Герасимова, 2011). Надо заметить, что серпентин, замещающий хондродит и норбергит, в нашем случае представлен лизардитом, т. е. процесс псевдоморфизации этих фторсиликатов явно был поздним по отношению к антигоритизации основной массы и приуроченным к сравнительно низкотемпературной (<250–300°C) стадии минералообразования. Маловероятно, что минералы группы гумита скарнового происхождения так долго сохранялись неизменными. Данный факт свидетельствует в пользу их появления уже на этапе антигоритизации апоскарновых серпентинитов. С иной стороны, опубликованные петрографические описания (Синяков, 1967; Шабынин, 1973, 1974) показывают, что эти фторсиликаты действительно более устойчивы к замещению серпентином, чем форстерит. Кроме того, в доломит-лизардитовых участках с реликтами гумитов в рассматриваемых породах присутствуют голубовато-зеленые гнезда хризотил-антигоритового агрегата; встречаются неправильные фрагменты измененных кристаллов, погруженные в массу такого тонкопериостого серпентина. Подобную картину можно интерпретировать как результат антигоритизации раннего лизардита, частично заместившего кристаллы фторсиликатов. Таким образом, есть два альтернативных, но не взаимоисключающих варианта образования минералов группы гумита – в скарновом процессе и при наложенной позднее антигоритизации. Учитывая, что в составе полос с ксеноморфным доломитом встречены реликты только хондродита, а в виде мелких гнезд среди хризотил-антигоритовой матрицы наблюдаются как хондродит, так и норбергит, можно предложить двухэтапную модель развития гумитовой минерализации.

I. Ранний хондродит, совместно с доломитом составляющий ритмичные полосы, появился на ранней щелочной стадии скарнообразования. Ритмично-полосчатая текстура породы унаследована от предшествующей стадии становления скарновой зональности, на это указывает отсутствие закономерностей в ориентировке кристаллов хондродита: непосредственно при формировании ритмичных агрегатов головки кристаллов оказываются ориентированы в направлении разрастания ритмов (Васильева, 1970; Александров, 1990). Наиболее вероятно, что скарновая порода здесь изначально имела кальцит-форстеритовый состав, что подтверждается присутствием реликтов кальцита в массе доломита. Замещение кальцита доломитом, по-видимому, происходило одновременно с образованием хондродита: если бы кальцит со-

хранился в породе до кислотной стадии, когда резко возрастает активность фтора, он бы подвергся существенному замещению флюоритом (что и наблюдается в кальцифирах, описанных в первой статье), тогда как в условиях ранней щелочной стадии фтористые гумиты возникают в парагенезисе с карбонатами без участия флюорита (Маракушев, Полин, 1960; Franz, Ackermann, 1980). Преобразование кальцит-форстеритовой породы можно описать такой схемой:



Процесс происходил преимущественно внутри и по краям карбонатных ритмов, что привело к размытию ритмичной полосчатости; в существенно оливиновых участках преобладающая часть форстерита сохранилась. Объем минерального агрегата при такой реакции практически не меняется.

II. Второй этап кристаллизации минералов группы гумита связан с антигоритизацией лизардитовых серпентинитов. Как известно, в силу структурных различий между лизардитом и антигоритом при развитии последнего за счет первого возникает некоторый избыток Mg, в результате чего при температуре выше  $\approx 380^\circ\text{C}$  антигоритизация нередко сопровождается образованием форстерита (Peretti et al., 1992; Evans, 2004). Вероятно, под действием фтористых флюидов вместо оливина могли кристаллизироваться норбергит и хондродит. Образование норбергита, имеющего существенно меньший молярный объем по сравнению с серпентинитом, приводило к появлению в породе мелких пустот и трещин, которые позднее заполнялись другими минералами (в частности, доломитом).

Развитие большей части магнетитового оруденения относят к наиболее высокотемпературным стадиям скарнообразования (Шабынин, 1973), хотя магнетит возникает, предположительно, и в начале процесса грейзенизации скарнов (Ivashchenko, 2021). Как отмечено в работе Л.И. Шабынина (1973), ранний скарновый магнетит нередко содержит микроворстки шпинели или ильменита, появляющиеся в результате распада высокотемпературного твердого раствора. В нашем случае подобных вростков нет, а включения представлены, в частности, сульфидами, типичными для поздней – гидротермальной – стадии скарнообразования. Вместе с тем обилие пиррофанита в сростаниях с магнетитом (притом, что в мраморах рассматриваемого объекта минералы Ti крайне редки) указывает на высокую температуру и щелочной характер флюидов, с которыми был связан привнос рудного вещества, именно в такой обстановке Ti наиболее подвижен (Александров, Тронева, 2003). Вероятно, антигоритизация серпентинизированных скарнов сопровождалась переотложением ранних скарновых оксидов.

Халькогенидная минерализация могла развиваться в течение двух периодов: 1) в ходе регрессивного скарного процесса и 2) при последующем наложении пневматолито-гидротермального процесса. В целом активность сульфидной серы здесь была весьма низкой, о чем свидетельствует отсутствие пирита и пирротина.

К заключительным стадиям минералообразования относится образование карбонатных и гематитовых прожилков, флюорит-лизардитовых и доломитовых псевдоморфоз по минералам группы гумита и развитие хлорита по слюдам грейзенового парагенезиса.

## ВЫВОДЫ

Апоскарновые серпентиниты рудопроявления Клара формировались в два этапа. На первом этапе – на поздних стадиях регрессивного процесса скарнообразования, генетически связанного с биотит-амфиболовыми гранитами Салминского интрузива, – в результате изменения форстерита и отчасти диопсида возникли существенно лизардитовые серпентиниты, типичные для большинства магнезиально-скарновых объектов. Второй этап начался с внедрением дайки Li-F гранитов, вызвавшим повторное развитие пневматолито-гидротермального процесса. Воздействие фторводородных флюидов температурой  $\approx 300\text{--}480^\circ\text{C}$  привело к замещению лизардита антигоритом и хризотилом с высокой концентрацией фтора. С этим же этапом связано появление прожилков флюорита, высокофтористых темных слюд, развитие талька и антофиллита в пироксеновой зоне, а также, возможно, кристаллизация норбергита и хондродита. При последующем снижении температуры за счет сохранившегося скарного диопсида и минералов группы гумита образовался поздний лизардит.

## Благодарности

Авторы благодарны Д.А. Ксенофонтову за съемку порошковых рентгенограмм и Л.В. Мельчаковой за выполнение дифференциально-термического анализа. Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М. (1990) Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, 344 с.  
Александров С.М., Тронева М.А. (2003) Геохимия титана и формы его нахождения в метасоматитах скарновых месторождений. *Геохимия*, (1), 25–42.  
Беус А.А. (1960) Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 333 с.  
Булах М.О., Бакшеев И.А., Япаскурт В.О. (2024) Минералогия и генезис апокарбонатных серпентинитов.

- тов Питкярантского рудного района, Северное Приладожье. Часть 1. Офикальцит рудного поля Хопунваара. *Литосфера*, **24**(6), 1060-1083. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-6-1060-1083>
- Варлаков А.С. (1999) Серпентины ультраосновных пород Урала. *Уральский минералог. сб.*, (9), 78-101.
- Васильева А.И. (1970) Морфогенетические особенности ритмических текстур и их роль в выяснении условий рудообразования (на примере ряда железорудных месторождений Сибири). М.: Наука, 126 с.
- Власов К.А., Кутукова Е.И. (1960) Изумрудные копи. М.: Недра, 251 с.
- Герасимова Е.И. (2011) Магнезиальные минералы группы гумита: химико-структурные вариации и их связь с обстановками формирования. Дисс. ... канд. г.-м.н. М., МГУ, 283 с.
- Гинзбург А.И. (1959) Пневматолито-гидротермальные месторождения бериллия. *Геол. месторождений редких элементов*, вып. 4. М.: Недра, 4-13.
- Жернаков В.И. (2009) Изумрудные копи Урала. *Минералог. альманах*, **14**(2), 128 с.
- Жухлистов А.П., Звягин П.П. (1998) Кристаллическая структура лизардита по данным электронной дифрактометрии. *Кристаллография*, **43**(6), 1009-1014.
- Зубков А.А., Князев Г.Б., Банников О.Л. (1988) К минералогии гидросиликатов железорудных месторождений магнезиально-скарновой формации. *Взаимосвязь процессов магматизма, метаморфизма и рудообразования в складчатых областях юга Сибири*. Новосибирск: АН СССР, 114-135.
- Ивашенко В.И., Голубев А.И. (2015) Новые аспекты минералогии и металлогении Питкярантского рудного района. *Тр. КарНЦ РАН*, (7), 127-148. <https://doi.org/10.17076/geol49>
- Коннышев А.А., Чевычелов В.Ю., Шаповалов Ю.Б. (2020) Два типа высокодифференцированных топазсодержащих гранитов Салминского батолита, Южная Карелия. *Геохимия*, **65**(1), 14-30. <https://doi.org/10.31857/S0016752520010070>
- Коржинский Д.С. (1969) Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 114 с.
- Ладожская протерозойская структура (геология, глубинное строение и металлогения). (2020) (Под. ред. Н.В. Шарова). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 435 с.
- Ларин А.М., Амелин Ю.В., Неймарк Л.А. (1991) Возраст и генезис комплексных скарновых руд Питкярантского рудного района. *Геол. руд. месторождений*, (6), 15-32.
- Лодочников В.Н. (1936) Серпентины и серпентиниты ильчирские и другие, и петрологические вопросы, с ними связанные. *Тр. ЦНИГРИ*, **38**, 817.
- Максеев А.Б., Брянцининова Н.И. (1999) Топоминералогия ультрабазитов Полярного Урала. СПб.: Наука, 252 с.
- Маракушев А.А., Полин Ю.К. (1960) Об условиях образования белых флогопитов в доломитовых мраморах Алданского щита. *Геология и геофизика*, (8), 73-81.
- Никольская Ж.Д., Ларин А.М. (1972) Грейзеновые образования Питкярантского рудного поля. *Зан. ВМО*, **101**(5), 291-297.
- Синяков В.И. (1967) Особенности формирования магнезиально-скарновых магнетитовых месторождений Горной Шории. Новосибирск: Наука, 112 с.
- Спиридонов Э.М., Жернаков В.И., Бакшеев И.А., Савина Д.Н. (2000) Типоморфизм талька апогипербазитовых метасоматитов Урала. *Докл. АН*, **272**(3), 378-380.
- Чуканов Н.В., Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Меккель Ш. (2008) Новые данные о высокотитановом биотите. Проблема "воданита". *Новые данные о минералах*, (43), 72-77.
- Шабынин Л.И. (1974) Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов. М.: Недра, 288 с.
- Шабынин Л.И. (1973) Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 214 с.
- Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. (1977) Серпентинизация ультрабазитов. М.: Наука, 312 с.
- Юркова Р.М. (1991) Минеральные преобразования офиолитовых и вмещающих вулканогенно-осадочных комплексов северо-западного обрамления Тихого океана. М.: Наука, 166 с.
- Andreani M., Baronnet A., Boullier A.-M., Gratier J.-P. (2004) A microstructural study of a "crack-seal" type serpentine using SEM and TEM techniques. *Eur. J. Miner.*, **16**, 585-595. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0585>
- Balan E., Fritsch E., Radtke G., Paulatto L., Juillot F., Petit S. (2021) First-principles modeling of infrared spectrum of antigorite. *Eur. J. Mineral.*, **33**, 389-400. <https://doi.org/10.5194/ejm-33-389-2021>
- Debret B., Koga K.T., Nicollet C., Andreani M., Schwartz S. (2014) F, Cl and S via serpentinite in subduction zones: implications for the nature of the fluid released at depth. *Terra Nova*, **26**, 96-101. <https://doi.org/10.1111/ter.12074>
- Evans B.W. (2004) The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 479-506. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>
- Faust G.T., Fahey J.J. (1964) The serpentine-group minerals. Washington: Geol. Survey Professional Paper, 92 p.
- Figovy S., Dubacq B., d'Arko P. (2021) Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **176**(12). <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01860-y>
- Flemetakis S., Berndt J., Klemme S., Genske F., Cadoux A., Louvel M., Rohrbach A. (2020) An improved electron microprobe method for the analysis of halogens in natural silicate glasses. *Microsc. Microanal.*, **26**, 857-866. <https://doi.org/10.1017/S1431927620013495>
- Flemetakis S., Tiraboschi C., Berndt A., Klemme S. (2022) The stability of antigorite in subduction zones revisited: the effect of F on antigorite stability and its breakdown reactions at high pressures and high temperatures, with implications for the geochemical cycles of halogens. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **177**. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01934-5>
- Franz G., Ackermann D. (1980) Phase relations and metamorphic history of a clinohumite-chlorite-serpentine-marble from the Western Tauern Area (Austria). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **75**, 97-110.
- Gerassimova E.I. (2007) Mineral variety of metasomatic rocks and late hydrothermal formations of the ore deposits of Pitkäranta district (South Karelia, Russia). *Mineral diversity: research and preservation*. IV Int. sympos., 67-74.
- Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *Amer. Miner.*, **90**, 316-328. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1498>

- Ivashchenko V.I. (2021) Rare-metal (In, Bi, Te, Se, Be) mineralization of skarn ores in the Pitkäranta mining district, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*, **11**(2), 124. <https://doi.org/10.3390/min11020124>
- Jansson N.F., Allen R.L., Skogsmo G., Turner T. (2021) Origin of Paleoproterozoic, sub-seafloor Zn-Pb-Ag skarn deposits, Sala area, Bergslagen, Sweden. *Miner. Dep.*, **57**, 455-480. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01071-2>
- Jesus A., Mateus A., Oliveira V. (2003) Geological setting and magnetite-ore genesis at the Corujeiras prospect (Beja district, Portugal). Congresso Nacional Geologia (Portugal), Ciências da Terra, F45–F48.
- Mellini M., Fuchs Y., Lemaire C., Linares J. (2002) Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FTIR spectroscopies. *Eur. J. Miner.*, **14**, 97-104. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/02/0014-0097>
- Mellini M., Trommsdorff V., Compagnoni R. (1987) Antigorite polysomatism: Behaviour during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 147-155.
- Middleton A.P., Whittaker E.J.W. (1976) The structure of Povlen-type chrysotile. *Canad. Miner.*, **14**(3), 301-306.
- Myers B.E. (1988) The formation of zoned metasomatic veins and massive skarn in dolomite, Southern Sierra Nevada, California: Master's thesis. The University of Arizona, 125 p.
- O'Hanley D.S. (1996) Serpentinites: Records of Tectonic and Petrologic History. Oxford, UK, Oxford Univ. Press, 277 p.
- Peretti A., Dubessy J., Mullis J., Frost B., Trommsdorff V. (1992) Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, Northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H<sub>2</sub> in fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 329-340.
- Post J.L., Borer L. (2000) High-resolution Infrared spectra, physical properties, and micromorphology of serpentines. *Appl. Clay Sci.*, **16**, 73-85. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00047-2)
- Pu W., Shou-Tsuen J. (1965) Fluorantigorite – a new variety of serpentine minerals. *Scientia Sinica*, **14**(2), 327-328.
- Ristić M., Czako-Nagy I., Musić S., Vértés A. (2011) Spectroscopic characterization of chrysotile asbestos from different regions. *J. Molec. Struct.*, **993**(1), 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.10.005>
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Yao Y., Chen J., Lu J., Wang R., Zhang R. (2014) Geology and genesis of the Hehuaping magnesian skarn-type cassiterite-sulfide deposit, Hunan Province, Southern China. *Ore Geol. Rev.*, **58**, 163-184. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.10.012>
- Yariv S., Heller-Kallai L. (1973) The relationship between the IR spectra of serpentines and their structures. *Clays Clay Miner.*, **23**, 145-152.
- Zhu C., Sverjensky D.A. (1992) F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1837-1858.
- Zussman J. (1954) Investigation of the crystal structure of antigorite. *Miner. Mag.*, **30**, 498-512.
- titanium and its modes of occurrence in metasomatically altered rocks. *Geochem. Int.*, **41**(1), 21-37.
- Andreani M., Baronnet A., Boullier A.-M., Gratier J.-P. (2004) A microstructural study of a “crack-seal” type serpentine using SEM and TEM techniques. *Eur. J. Miner.*, **16**, 585-595. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0585>
- Balan E., Fritsch E., Radtke G., Paulatto L., Juillot F., Petit S. (2021) First-principles modeling of infrared spectrum of antigorite. *Eur. J. Mineral.*, **33**, 389-400. <https://doi.org/10.5194/ejm-33-389-2021>
- Beus A.A. (1960) Beryllium Geochemistry and Genetic Types of Beryllium Deposits. Moscow, AN SSSR Publ., 333 p. (In Russ.)
- Bulakh M.O., Baksheev I.A., Yapaskurt V.O. (2024) Mineralogy and genesis of apocarbonate serpentinites of the Pitkäranta mining district, Northern Ladoga region. Pt 1. Ophicalcite of the Hopunvaara ore field. *Lithosphere (Russia)*, **24**(6), 1060-1083. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-6-1060-1083>
- Chukanov N.V., Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Mekkel S. (2008) New data on high titanium biotite. The problem of “vodanite”. *Novye Dannye o Mineralakh*, (43), 72-77. (In Russ.)
- Debret B., Koga K.T., Nicollet C., Andreani M., Schwartz S. (2014) F, Cl and S via serpentinite in subduction zones: implications for the nature of the fluid released at depth. *Terra Nova*, **26**, 96-101. <https://doi.org/10.1111/ter.12074>
- Evans B.W. (2004) The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.*, **46**, 479-506. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.46.6.479>
- Faust G.T., Fahey J.J. (1964) The serpentine-group minerals. Washington, Geol. Survey Professional Paper, 92 p.
- Figovy S., Dubacq B., d'Arko P. (2021) Crystal chemistry and partitioning of halogens in hydrous silicates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **176**(12). <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01860-y>
- Flemetakis S., Berndt J., Klemme S., Genske F., Cadoux A., Louvel M., Rohrbach A. (2020) An improved electron microprobe method for the analysis of halogens in natural silicate glasses. *Microsc. Microanal.*, **26**, 857-866. <https://doi.org/10.1017/S1431927620013495>
- Flemetakis S., Tiraboschi C., Berndt A., Klemme S. (2022) The stability of antigorite in subduction zones revisited: the effect of F on antigorite stability and its breakdown reactions at high pressures and high temperatures, with implications for the geochemical cycles of halogens. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **177**. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01934-5>
- Franz G., Ackermann D. (1980) Phase relations and metamorphic history of a clinohumite-chlorite-serpentine-marble from the Western Tauern Area (Austria). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **75**, 97-110.
- Gerasimova E.I. (2011) Magnesian minerals of the humite group: Chemical and structural variations and their relation to the conditions of formation. PhD thesis, Moscow State University, 283 p. (In Russ.)
- Gerasimova E.I. (2007) Mineral variety of metasomatic rocks and late hydrothermal formations of the ore deposits of Pitkäranta district (South Karelia, Russia). *Mineral diversity: research and preservation*. IV Int. Sympos., 67-74.
- Ginzburg A.I. (1959) Pneumatolite-hydrothermal beryllium deposits. *Geologiya Mestorozhdenii Redkikh Elementov*,

## REFERENCES

- Aleksandrov S.M. (1998) Geochemistry of Skarn and Ore Formation in Dolomites. VSP (Utrecht, Tokyo), 300 p.
- Aleksandrov S.M., Troneva M.A. (2003) Geochemistry of



- vyp. 4. Moscow, Nedra Publ., 4-13. (In Russ.)
- Henry D.J., Guidotti C.V., Thomson J.A. (2005) The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms. *Amer. Miner.*, **90**, 316-328. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1498>
- Ivashchenko V.I. (2021) Rare-metal (In, Bi, Te, Se, Be) mineralization of skarn ores in the Pitkäranta mining district, Ladoga Karelia, Russia. *Minerals*, **11**(2), 124. <https://doi.org/10.3390/min11020124>
- Ivashchenko V.I., Golubev A.I. (2015) New aspects of mineralogy and metallogeny of the Pitkäranta mining district. *Trudy KarNTs RAN*, **7**, 127-148. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo149>
- Jansson N.F., Allen R.L., Skogsmo G., Turner T. (2021) Origin of Paleoproterozoic, sub-seafloor Zn-Pb-Ag skarn deposits, Sala area, Bergslagen, Sweden. *Miner. Dep.*, **57**, 455-480. <https://doi.org/10.1007/s00126-021-01071-2>
- Jesus A., Mateus A., Oliveira V. (2003) Geological setting and magnetite-ore genesis at the Corujeiras prospect (Beja district, Portugal). Congresso Nacional Geologia (Portugal), Ciências da Terra, F45-F48.
- Konyshov A.A., Chevychev V.Yu., Shapovalov Yu.B. (2020) Two types of highly differentiated topaz-bearing granites of the Salmi batholith, Southern Karelia. *Geochem. Int.*, **58**(1), 11-26. <https://doi.org/10.1134/S0016702920010073>
- Korzhinskii D.S. (1969) Theory of Metasomatic Zonality. Moscow, Nauka Publ., 114 p. (In Russ.)
- Larin A.M., Amelin Yu.V., Neymark L.A. (1991) Age and genesis of complex skarn ores from the Pitkäranta mining district. *Geol. Rud. Mestorozhdenii*, (6), 15-33. (In Russ.)
- Lodochnikov V.N. (1936) Ilchir Serpentes and Serpentinities, and petrological issues related to them. *Tr. TsNI-GRI*, vyp. 38, 817. (In Russ.)
- Makeev A.B., Bryanchaninova N.I. (1999) Topomineralogy of Ultrabasites of the Polar Urals. St.Petersburg, Nauka Publ., 252 p. (In Russ.)
- Marakushev A.A., Polin Yu.K. (1960) On the conditions of formation of white phlogopites in dolomite marbles of the Aldan shield. *Geol. Geoph.*, (8), 73-81. (In Russ.)
- Mellini M., Fuchs Y., Lemaire C., Linares J. (2002) Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FT-IR spectroscopies. *Eur. J. Miner.*, **14**, 97-104. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/02/0014-0097>
- Mellini M., Trommsdorff V., Compagnoni R. (1987) Antigorite polysomatism: Behaviour during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 147-155.
- Middleton A.P., Whittaker E.J.W. (1976) The structure of Povlen-type chrysotile. *Canad. Miner.*, **14**(3), 301-306.
- Myers B.E. (1988) The formation of zoned metasomatic veins and massive skarn in dolomite, Southern Sierra Nevada, California: Master's thesis. The University of Arizona, 125 p.
- Nikol'skaya Z.D., Larin A.M. (1972) Greisens of the Pitkäranta Ore Field. *Zap. VMO*, **101** (5), 291-297. (In Russ.)
- O'Hanley D.S. (1996) Serpentinities: Records of Tectonic and Petrologic History. Oxford, UK, Oxford Univ. Press, 277 p.
- Peretti A., Dubessy J., Mullis J., Frost B., Trommsdorff V. (1992) Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, Northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H<sub>2</sub> in fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 329-340.
- Post J.L., Borer L. (2000) High-resolution Infrared spectra, physical properties, and micromorphology of serpentines. *Appl. Clay Sci.*, **16**, 73-85. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00047-2)
- Proterozoic Ladoga Structure (Geology, Deep Structure and Mineral Genesis). (2020) (Ed. N.V. Sharov). Petrozavodsk, KarNTs RAN Publ., 435 p. (In Russ.)
- Pu W., Shou-Tsuen J. (1965) Fluorantigorite – a new variety of serpentine minerals. *Scientia Sinica*, **14**(2), 327-328.
- Ristić M., Czako-Nagy I., Musić S., Vértés A. (2011) Spectroscopic characterization of chrysotile asbestos from different regions. *J. Molec. Struct.*, **993**(1), 120-126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2010.10.005>
- Shabynin L.I. (1973) Formation of Magnesian Skarns. Moscow, Nauka Publ., 214 p. (In Russ.)
- Shabynin L.I. (1974) Ore Deposits in the Magnesian Skarn Formation. Moscow, Nedra Publ., 288 p. (In Russ.)
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Shteinberg D.S., Chashchukhin I.S. (1977) Serpentinization of Ultrabasites. Moscow, Nauka Publ., 312 p. (In Russ.)
- Sinyakov V.I. (1967) Features of the Formation of Magnesia-Skarn Magnetite Deposits of the Mountain Shoria. Novosibirsk, Nauka Publ., 112 p. (In Russ.)
- Spiridonov E.M., Zhernakov V.I., Baksheev I.A., Savina D.N. (2000) Typomorphism of talc from apoultamaphic metasomatites of the Urals. *Dokl. Earth Sci.*, **372**, 737-739.
- Varlakov A.S. (1999) Serpentinities of ultrabasic rocks of the Urals. *Uralskii Mineralogicheskii Sbornik*, **9**, 78-101. (In Russ.)
- Vasil'eva A.I. (1970) Morphogenetic Features of Rhythmic Textures and Their Role in Clarifying the Conditions of Ore Formation. Moscow, Nauka Publ., 126 p. (In Russ.)
- Vlasov K.A., Kutukova E.I. (1960) Emerald Mines. Moscow, Nedra Publ., 251 p. (In Russ.)
- Yao Y., Chen J., Lu J., Wang R., Zhang R. (2014) Geology and genesis of the Hehuaping magnesian skarn-type cassiterite-sulfide deposit, Hunan Province, Southern China. *Ore Geol. Rev.*, **58**, 163-184. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.10.012>
- Yariv S., Heller-Kallai L. (1973) The relationship between the IR spectra of serpentines and their structures. *Clays Clay Miner.*, **23**, 145-152.
- Yurkova R.M. (1991) Mineral Transformations of the Ophiolite and Associated Volcanic-Sedimentary Complexes in the Northwestern Pacific Fringing. Moscow, Nauka Publ., 166 p. (In Russ.)
- Zhernakov V.I. (2009) Ural Emerald Mines. *Mineral. Al'manakh*, **14** (2), 128. (In Russ.)
- Zhu C., Sverjensky D.A. (1992) F-Cl-OH partitioning between biotite and apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1837-1858.
- Zhukhlistov A.P., Zvyagin P.P. (1998) Crystal structure of lizardite according to electronic diffractometry data. *Crystallografiya*, **43**(6), 1009-1014 (In Russ.)
- Zubkov A.A., Knyazev G.B., Bannikov O.L. (1988) On the mineralogy of hydrosilicates of iron ore deposits of the magnesia-skar formation. *The interrelation of magmatism, metamorphism and ore formation processes in the folded regions of southern Siberia*. Novosibirsk, AN SSSR Publ., 114-135. (In Russ.)
- Zussman J. (1954) Investigation of the crystal structure of antigorite. *Miner. Mag.*, **30**, 498-512.

## Теплопотери зданий и формирование подземного городского острова тепла

Д. Ю. Демежко, Б. Д. Хацкевич, Н. Р. Факаева, А. А. Горностаева, А. Н. Антипин

Институт геофизики им. Ю.П. Булашевича УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 100, e-mail: ddem54@inbox.ru

Поступила в редакцию 01.12.2024 г., принята к печати 09.01.2025 г.

**Объект исследования.** Подземная температурная аномалия, создаваемая типовым офисным зданием. **Цель исследования.** Экспериментально и теоретически изучить кондуктивные тепловые потери здания, в том числе в подземную среду. Оценить морфологию и эволюцию подземной температурной аномалии, количество избыточного тепла, поступившего в недра. Оценить экономическое значение и экологические следствия температурной аномалии. **Материалы и методы.** Экспериментальные данные получены в ходе мониторинга температур и тепловых потоков на внутренних и внешних поверхностях главных конструктивных элементов здания Института геофизики УрО РАН в Екатеринбурге. На их основании рассчитаны сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций, годовые колебания тепловых потоков и годовые тепловые потери. Численное моделирование использовалось для описания размеров, интенсивности и эволюции подземной температурной аномалии. **Результаты.** Основную часть тепла (83%) здание теряет через внешние конструктивные элементы – стены, окна, крышу – и лишь 17% – через стены и пол подвала. Суммарные потери за 40 лет эксплуатации здания составляют 133 ТДж и определяются низкими теплоизоляционными свойствами конструктивных элементов. По данным моделирования направленные в грунт потоки тепла сформировали подземную температурную аномалию, к настоящему времени распространившуюся на 15 м в стороны от здания и на 40 м в глубину (по изоаномале 2 К). Избыточное тепло, сохранившееся в недрах за 40 лет, составило 3.2 ТДж, или 2.4% от суммарных кондуктивных теплопотерь. **Выводы.** Утечки тепла из зданий играют ключевую роль в формировании подземного городского острова тепла, в 36 раз превышая климатический вклад, обусловленный глобальным потеплением. При этом экономическое значение накопленной в подземной среде тепловой энергии невелико, а экологические следствия потепления недр несущественны.

**Ключевые слова:** городской остров тепла, здание, тепловые потери, подземная температурная аномалия, сопротивление теплопередаче, тепловой поток, теплосодержание

### Источник финансирования

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10018 (<https://rscf.ru/project/22-77-10018/>)

## Heat losses from buildings and formation of underground urban heat islands

Dmitry Yu. Demezhko, Bogdan D. Khatskevich, Nelly R. Fakaeva, Anastasiya A. Gornostaeva, Alexander N. Antipin

Institute of Geophysics, UB RAS, 100 Amundsen st., Ekaterinburg 620016, Russia, e-mail: ddem54@inbox.ru

Received 01.12.2024, accepted 09.01.2025

**Research subject.** The underground temperature anomaly created by a typical office building. **Aim.** To conduct theoretical and experimental studies of conductive heat losses from a building, including those to the underground environment. To assess the morphology and evolution of the underground temperature anomaly and additional heat storage in the subsurface. To evaluate the economic significance and environmental consequences of such a temperature anomaly. **Materials and methods.** Experimental data were collected by monitoring temperatures and heat fluxes along the internal and external surfaces of the main structural elements of the building of the Institute of Geophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Yekaterinburg, Russia). These data were used to calculate the resistance to heat transfer (reciprocal of thermal transmittance) of the building structural elements, annual fluctuations in heat fluxes, and annual heat losses. Numerical simulation was used to describe the distribution, intensity, and evolution of the underground temperature anomaly. **Results.** The building loses 83% of its heat through external surfaces (walls, windows, roof), with only 17% being lost through the basement walls and floor. Over 40 years of the building operation, the total losses amount to

**Для цитирования:** Демежко Д.Ю., Хацкевич Б.Д., Факаева Н.Р., Горностаева А.А., Антипин А.Н. (2025) Теплопотери зданий и формирование подземного городского острова тепла. *Литосфера*, **25**(5), 1201-1215. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1201-1215>. EDN: IQPYYL

**For citation:** Demezhko D.Yu., Khatskevich B.D., Fakaeva N.R., Gornostaeva A.A., Antipin A.N. (2025) Heat losses from buildings and formation of underground urban heat islands. *Lithosphere (Russia)*, **25**(5), 1201-1215. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-5-1201-1215>. EDN: IQPYYL

133 TJ and are determined by the low thermal insulation properties of its structural materials. According to the simulation results, the heat fluxes that penetrated the ground have formed an underground temperature anomaly, which has thus far spread to 15 m to the sides of the building and to 40 m into the depth (by the 2 K isoanomaly). The excess heat storage retained in the subsurface during the period of 40 years amounts to 3.2 TJ or 2.4% of the total conductive heat loss. *Conclusions.* Heat losses from buildings play a key role in the formation of underground urban heat islands, exceeding the climatic contribution of global warming by 36 times. At the same time, the economic importance of the thermal energy accumulated in the underground environment is low, and the environmental consequences of warming of the subsurface are negligible.

**Keywords:** urban heat island, building, heat losses, underground temperature anomaly, resistance to heat transfer, heat flux, heat storage

#### Funding information

The work was carried out with the financial support of the Russian Scientific Foundation (project No. 22-77-10018, <https://rscf.ru/project/22-77-10018/>)

## ВВЕДЕНИЕ

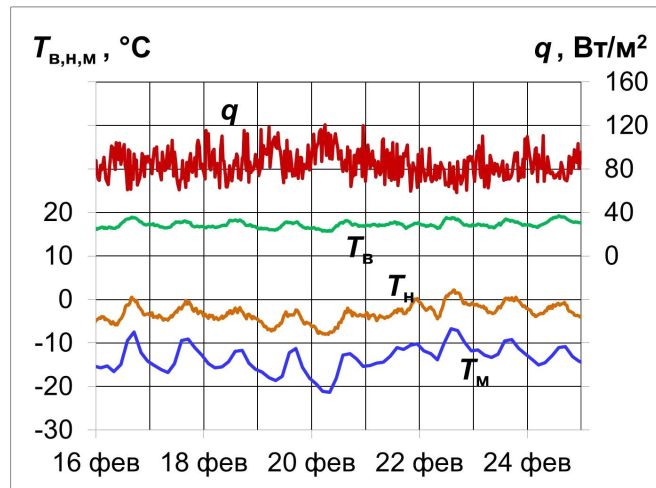
Процессы урбанизации, активно протекающие во всем мире, привели к тому, что половина населения Земли сейчас проживает в городах, а к 2050 г. доля городского населения достигнет 70% (Attard et al., 2016). В России темпы урбанизации выше среднемировых. Уже в конце 80-х гг. прошлого века в городах проживало три четверти россиян. Затем увеличение городского населения стабилизировалось (по данным переписи 2010 г. (Анохин и др., 2014)). Вследствие концентрации людей, энергии и радикальных преобразований ландшафтов территория города представляет собой аномалии практически всех известных геофизических полей – электромагнитного, акустического, гравитационного, теплового, полей радиогенных газов и др. (Оке, 1973; Chandler, 1976; Коридалин и др., 1985; Адушкин и др., 1995; Castiello et al., 2010; Шулейкин, 2014; Lokoshchenko, 2014; Спивак и др., 2016).

Тепловая аномалия в приземной атмосфере известна как явление городского острова тепла (ГОТ). Этот термин имеет исключительно негативный смысл: с повышенными температурами городского воздуха связывают формирование локальных систем циркуляции атмосферы, препятствующих ее очищению; снижение комфортности городов и риски для здоровья населения, особенно в периоды прохождения волн аномальной жары; негативное влияние на состояние окружающей среды. Библиография исследований, посвященных ГОТ, весьма обширна (подробные обзоры приведены в работах (Tzavali et al., 2015; Mohajerani et al., 2017; Stewart et al., 2021; Kim, Brown, 2021)).

Значительно менее изучена тепловая аномалия в подземной среде города (Taniguchi, 1993; Ferguson,

Woodbury, 2004; Dědeček et al., 2012; Schweighofer et al., 2021). Основными причинами повышения температуры подземной среды называют глобальное потепление приземного воздуха, усиленное в городах эффектом городского острова тепла, пониженные альbedo и испарение с городских поверхностей, но наиболее интенсивные аномалии подземных температур в городах с умеренным и холодным климатом связаны с утечками тепла из подвалов домов и тепловых сетей (Ferguson, Woodbury, 2004; Menberg et al., 2013; Benz et al., 2015; Bayer et al., 2016; Loria et al., 2022). Например, в Милане 85% тепла поступает в подземную среду из зданий (Prevati et al., 2022). По данным температурного мониторинга в скважинах Екатеринбурга аномалии, связанные с утечками тепла из подвалов, достигают 7 К на глубине 10 м и 3.5 К на 50 м, но, вероятно, распространяются и ниже (Горностаева и др., 2024).

Вследствие слабой изученности подземного городского острова тепла остается неясной и экологическая значимость этого феномена. Отмечается, что повышенные температуры подземной среды приводят к изменениям химического и биологического состава подземных вод (Белоусова, Проскурина, 2008; Hähnlein et al., 2013; Chu, Loria, 2024). Тем не менее ряд исследователей полагает, что часть утерянного зданием и накопленного в недрах тепла не создает заметной экологической нагрузки, но может быть возвращена в экономический оборот, например, с помощью тепловых насосов, эффективность работы которых возрастает с повышением температуры в недрах (Benz et al., 2015; Luo, Asproudi, 2015; Bayer et al., 2019; Hemmerle et al., 2022). На наш взгляд, для оценки экологического и экономического значения подземных



**Рис. 1.** Здание Института геофизики УрО РАН и фрагмент записи теплового потока ( $q$ ), температур на внутренней ( $T_{\text{в}}$ ), наружной ( $T_{\text{н}}$ ) поверхностях окна и температуры приземного воздуха по данным метеостанции Екатеринбурга ( $T_{\text{м}}$ ).

**Fig. 1.** The building of the Institute of Geophysics UB RAS and a sample of the record of heat flow ( $q$ ), temperatures on the inner ( $T_{\text{в}}$ ) and outer ( $T_{\text{н}}$ ) surfaces of the window, and air temperature recorded at the Yekaterinburg weather station ( $T_{\text{м}}$ ).

городских аномалий было бы полезно оперировать не только абсолютными цифрами – пространственными тепловыми характеристиками, но и относительными – в сравнении с потреблением энергии и общими потерями тепла, связанными с эксплуатацией зданий.

В настоящей статье на примере здания Института геофизики УрО РАН в Екатеринбурге исследуются тепловые потоки и потери тепла через его конструктивные элементы, динамика накопления тепла в недрах, оцениваются интенсивность и размеры температурной аномалии, ее экологическое и энергетическое значения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом изучения тепловых потерь и формирования подземной тепловой аномалии был выбран главный корпус здания Института геофизики (ИГФ) УрО РАН (Екатеринбург, ул. Амундсена, 100). Четырехэтажное монолитно-кирпичное здание ИГФ было построено в 1980 г.

Годовой ход кондуктивных тепловых потерь через элементы здания рассчитывался по данным измерений сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций и годовому ходу температуры наружного воздуха (метеоданные). Для оценки сопротивления теплопередаче использовался двухпараметрический измеритель теплофизических величин “Теплограф” ([www.interpribor.ru/measuring-heat-flux-of-teplograf](http://www.interpribor.ru/measuring-heat-flux-of-teplograf)), включающий два темпера-

турных датчика, датчик теплового потока и регистратор. Согласно СНиП “Тепловая защита зданий 23-02-2003”, температурные датчики располагались на внутренней и внешней поверхностях ограждающей конструкции, датчик теплового потока – на внутренней поверхности. Измерения проводились в течение нескольких недель в холодное время года, когда тепловой поток из здания максимален. Сопротивление теплопередаче  $R$  рассчитывалось по формуле:

$$R = (T_{\text{в}}^* - T_{\text{н}}^*)/q^*, \quad (1)$$

где  $T_{\text{в}}^*$ ,  $T_{\text{н}}^*$  – средние температуры на внутренней и внешней поверхностях ограждающей конструкции;  $q^*$  – средний тепловой поток через внутреннюю поверхность. На рис. 1 приведены колебания температур и теплового потока на окне с алюминиевыми рамами, а также температуры приземного воздуха по данным метеостанции Екатеринбурга. Рассчитанные по формуле (1) коэффициенты сопротивления теплопередаче приведены в табл. 1. Для сравнения также приведены нормативные значения сопротивления теплопередаче, действующие в России и Финляндии. Отметим, что измеренные значения  $R$  не соответствуют российским нормам практически для всех элементов здания ИГФ. Еще более жесткие требования к теплозащите приняты в Финляндии.

Чтобы реконструировать годовой ход теплового потока, зададим постоянными температуру внутри помещения ( $T_{\text{в}} = 20^\circ\text{C}$ ) и сопротивления тепло-

**Таблица 1.** Сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций ИГФ и минимальные требования к уровню тепловой защиты в России и Финляндии**Table 1.** The coefficient of a resistance to heat transfer (reciprocal of the thermal transmittance) of elements of the IGF building's envelope and minimum requirements for thermal protection in Russia and Finland

Поверхность (ограждающая конструкция)	$R$ , м <sup>2</sup> К/Вт	$R$ , м <sup>2</sup> К/Вт (Россия)	$R$ , м <sup>2</sup> К/Вт (Финляндия)
Крыша (совмещенное покрытие)	1.64	2.0* 3.0**	11.1
Несущая стена (бетон)	1.42	1.6* 2.7**	5.88
Стена под окном (кирпич)	0.79	1.6* 2.7**	5.88
Старое окно (двойная алюминиевая рама)	0.22	0.32* 0.45**	1.0
Новое окно (двойной стеклопакет – пластик)	0.37		

\*Производственные здания с сухим и нормальным режимами.

\*\*Общественные, административные и бытовые производственные здания с влажным или мокрым режимом.

Примечание. Приведены российские нормы согласно СП 50.13330.2012 “Тепловая защита зданий” для ГСОП (градусо-сутки отопительного сезона)  $= (T_b - T_m)t_{от} = 5000^\circ\text{C}$  сутки, где  $T_m = -3.5^\circ\text{C}$ ,  $t_{от} = 212$  сут – средняя температура наружного воздуха и продолжительность отопительного сезона,  $T_b = 20^\circ\text{C}$  – температура воздуха внутри помещения. Финские нормы – согласно стандарту National Building Code of Finland, Part D3 (Ватин и др., 2012).

\*Industrial buildings with dry and normal conditions.

\*\*Public, administrative and domestic industrial buildings with wet or damp conditions.

Note. Russian standards are given according to SP 50.13330.2012 “Thermal protection of buildings” for DDHS (degree-day of the heating season)  $= (T_a - T_m)t_{hs} = 5000^\circ\text{C} \times \text{day}$ , where  $T_m = -3.5^\circ\text{C}$ ,  $t_{hs} = 212$  days are the average outdoor air temperature and the duration of the heating season,  $T_a = 20^\circ\text{C}$  is the indoor air temperature. Finnish standards – according to the National Building Code of Finland, Part D3 (Vatin et al., 2012).

передаче (согласно табл. 1). Поскольку температура на внешней поверхности ограждающей конструкции  $T_n$  из-за присутствия пограничного слоя несколько отличается от температуры наружного воздуха  $T_m$  (см. рис. 1), для ее оценки по метеоданным используем соотношение:

$$T_n = T_m + k(T_b - T_m), \quad (2)$$

где поправочный коэффициент  $k$  для каждого элемента здания рассчитывается по средним температурам за период измерений:

$$k = (\bar{T}_n - \bar{T}_m)/(\bar{T}_b - \bar{T}_m). \quad (3)$$

Тепловые потоки оценим по формуле:

$$q = (T_b - T_n)/R. \quad (4)$$

В табл. 2 приведены среднemesячные значения теплового потока через различные элементы здания ИГФ, реконструированные по метеоданным о температуре приземного воздуха в 2023 г. Рис. 2 иллюстрирует данные табл. 2. Через окна старой конструкции наблюдается максимальный тепловой поток ( $85 \text{ Вт/м}^2$  в среднем за отопительный сезон, октябрь – апрель, в среднем за год  $54 \text{ Вт/м}^2$ ). Современный стеклопакет позволяет снизить потери тепла на 40%. Минимальный тепловой поток ( $2.3 \text{ Вт/м}^2$ ) направлен через пол подвала в грунт. В июле, когда среднemesячная температура наружного воздуха превышала принятые для помеще-

ний  $20^\circ\text{C}$ , тепловой поток непродолжительное время был направлен внутрь помещений.

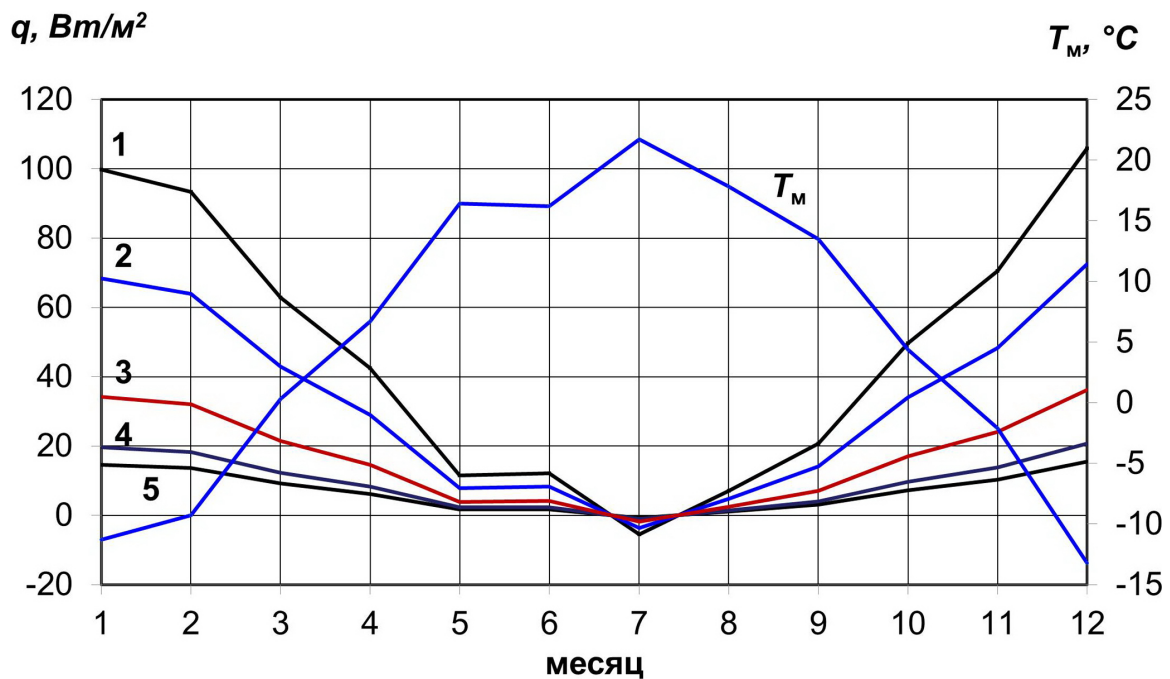
Кондуктивные потери тепла через все элементы здания за некоторый период  $t$  равны:

$$P = t \sum q_i S_i, \quad (5)$$

где  $q_i$  и  $S_i$  – средний за период поток и площадь  $i$ -го элемента. Годовые потери составляют  $P = 2.76 \text{ ТДж}$  и формируются в основном в отопительный период с октября по май – 80% (табл. 3). Через стены и окна всех типов теряется примерно равное количество тепла – 41.4 и 41.9% соответственно, хотя окна занимают лишь 8.5% площади внешних поверхностей. Замена старых окон на новые обеспечила бы годовую экономию 0.38 ТДж, или 91 Гкал (220 тыс. р. в ценах 2024 г.). Тепловой поток через стены подвала измерялся аппаратурой “Теплограф” в течение двух недель в начале отопительного сезона (октябре). Среднее значение теплового потока в верхней части стены (0.5 м от дневной поверхности) составило  $23.3 \text{ Вт/м}^2$ , в нижней (2.5 м от дневной поверхности) –  $11.9 \text{ Вт/м}^2$ . Тепловой поток через пол подвала оказался ниже предела чувствительности датчиков “Теплографа”. Он был рассчитан по данным мониторинга температур в грунте на различных глубинах и результатам измерений теплопроводности грунта и оказался равным  $2.3 \text{ Вт/м}^2$ . Эти оценки лишь ориентировочно характеризуют среднегодовой поток и не могут быть использованы для расчета годовых теплопотерь.

**Таблица 2.** Среднемесячные значения тепловых потоков через внешние ограждающие конструкции здания  
**Table 2.** The mean monthly heat fluxes through external surfaces of the building

Месяц	Температура наружного воздуха $T_m$ , °C	Тепловой поток $q$ , Вт/м <sup>2</sup>				
		Крыша $k = 0.23$	Несущая стена $k = 0.23$	Стена под окном $k = 0.14$	Старое окно $k = 0.31$	Новое окно $k = 0.20$
Январь	–11.3	14.6	19.6	34.2	113.3	68.3
Февраль	–9.3	13.7	18.3	32.0	106.0	63.9
Март	0.3	9.2	12.3	21.5	71.3	43.0
Апрель	6.7	6.2	8.3	14.5	48.1	29.0
Май	16.4	1.7	2.2	3.9	13.0	7.9
Июнь	16.2	1.8	2.4	4.1	13.8	8.3
Июль	21.7	–0.8	–1.1	–1.9	–6.2	–3.7
Август	17.8	1.0	1.4	2.4	8.0	4.8
Сентябрь	13.5	3.0	4.1	7.1	23.5	14.2
Октябрь	4.4	7.3	9.7	17.0	56.5	34.0
Ноябрь	–2.1	10.3	13.8	24.1	80.0	48.2
Декабрь	–13.2	15.5	20.7	36.2	120.2	72.5
Среднее за год	5.1	7.0	9.3	16.3	53.9	32.5
Среднее за отопительный период	–3.5	11.0	14.7	25.6	85.1	51.3



**Рис. 2.** Среднемесячные тепловые потоки через внешние ограждающие конструкции здания Института геофизики и среднемесячные температуры приземного воздуха по метеоданным ( $T_m$ ).

1 – старое окно, 2 – новое окно, 3 – стена под окном, 4 – несущая стена, 5 – крыша.

**Fig. 2.** The mean monthly heat fluxes through the external surfaces of the building and  $T_m$  – the mean monthly surface air temperature according to meteorological data.

1 – old window, 2 – new window, 3 – wall under the window, 4 – load-bearing wall, 5 – roof.



**Таблица 3.** Годовые потери тепла через внешние ограждающие конструкции здания**Table 3.** Annual heat losses through the external building's envelope

Показатель	Крыша	Несущая стена	Стена под окном	Старое окно	Новое окно	Всего
Площадь, м <sup>2</sup>	2072	3558	195	581	165	<b>6571</b>
Площадь, %	31.5	54.1	3.0	8.8	2.5	<b>100</b>
Ср. годовой поток, Вт/м <sup>2</sup>	7.0	9.3	16.3	53.9	32.5	
Потери тепла за год, ТДж	0.46	1.04	0.10	0.99	0.17	<b>2.76</b>
То же, %	16.6	37.8	3.6	35.8	6.1	<b>100</b>
Потери тепла за отопительный сезон, ТДж	0.42	0.96	0.09	0.91	0.16	<b>2.54</b>
То же, %	16.5	37.8	3.5	35.8	6.3	<b>100</b>

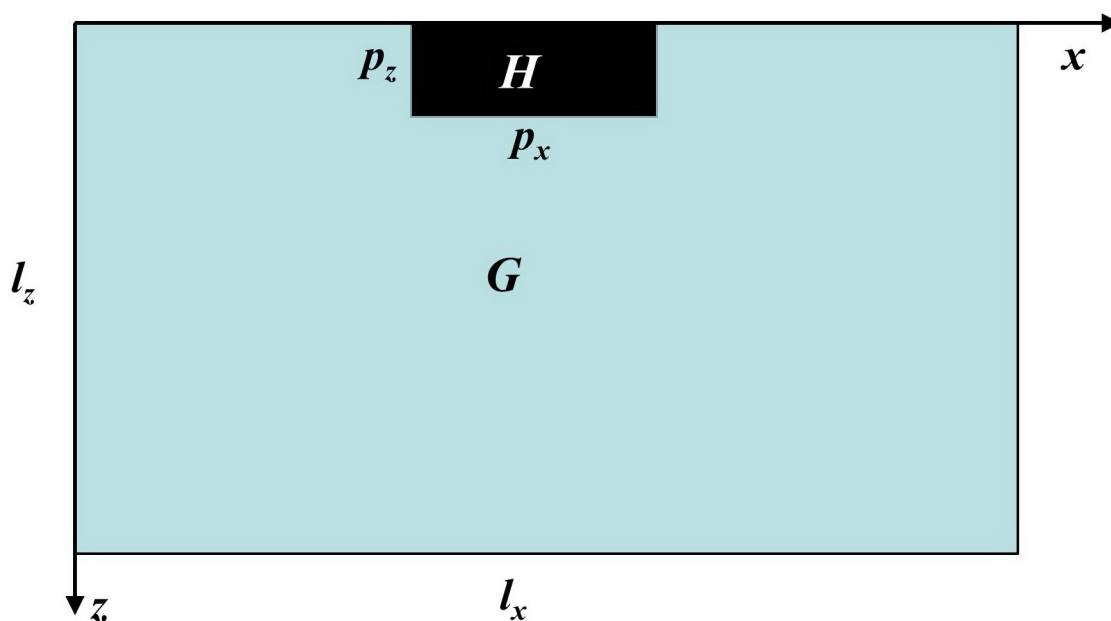
### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

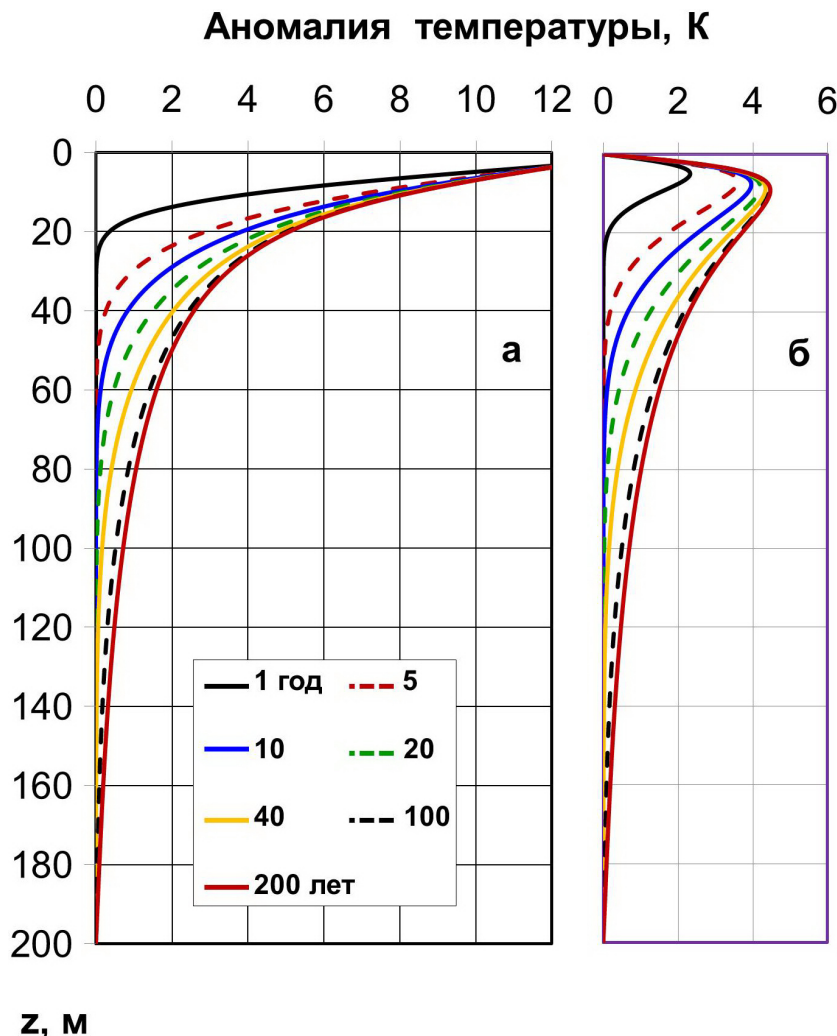
Оценим тепловые потоки и динамику формирования подземной температурной аномалии в результате тепловых утечек из подвала с помощью численного моделирования. Поскольку длина здания Института намного больше его ширины, удобно рассматривать двумерное уравнение теплопроводности (вкrest здания):

$$\frac{\partial U}{\partial t} = a \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \right), \quad t > 0, \quad (6)$$

где  $U = U(x, z, t)$  – аномалия температуры,  $t$  – время,  $a$  – температуропроводность. Для численного

решения задачи примем следующие значения параметров: размеры области моделирования  $G$  составляют  $l_x = 220$  м,  $l_z = 200$  м (рис. 3). Черный прямоугольник  $H$  с размерами  $p_x = 19$  м,  $p_z = 3$  м представляет поперечное сечение подвала. Температуропроводность пород  $a = 1 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. Пусть начальная температурная аномалия в области моделирования  $U_0(x, z) = 0$ . В момент  $t = 0$  в пределах подвала  $H$  возникает температурная аномалия  $U_H(x, z) = 12.5$  К, которая затем поддерживается в течение неограниченного периода. Выбранное значение возникшей аномалии определяется ненарушенной среднегодовой температурой на глубинах 0–50 м в Екатеринбурге и его окрестно-

**Рис. 3.** Геометрия моделирования.**Fig. 3.** Modeling geometry.



**Рис. 4.** Вертикальные распределения температурной аномалии под центральной частью здания (а) и в 5 м от внешней стены (б) в зависимости от срока эксплуатации здания.

Шифр кривых – годы.

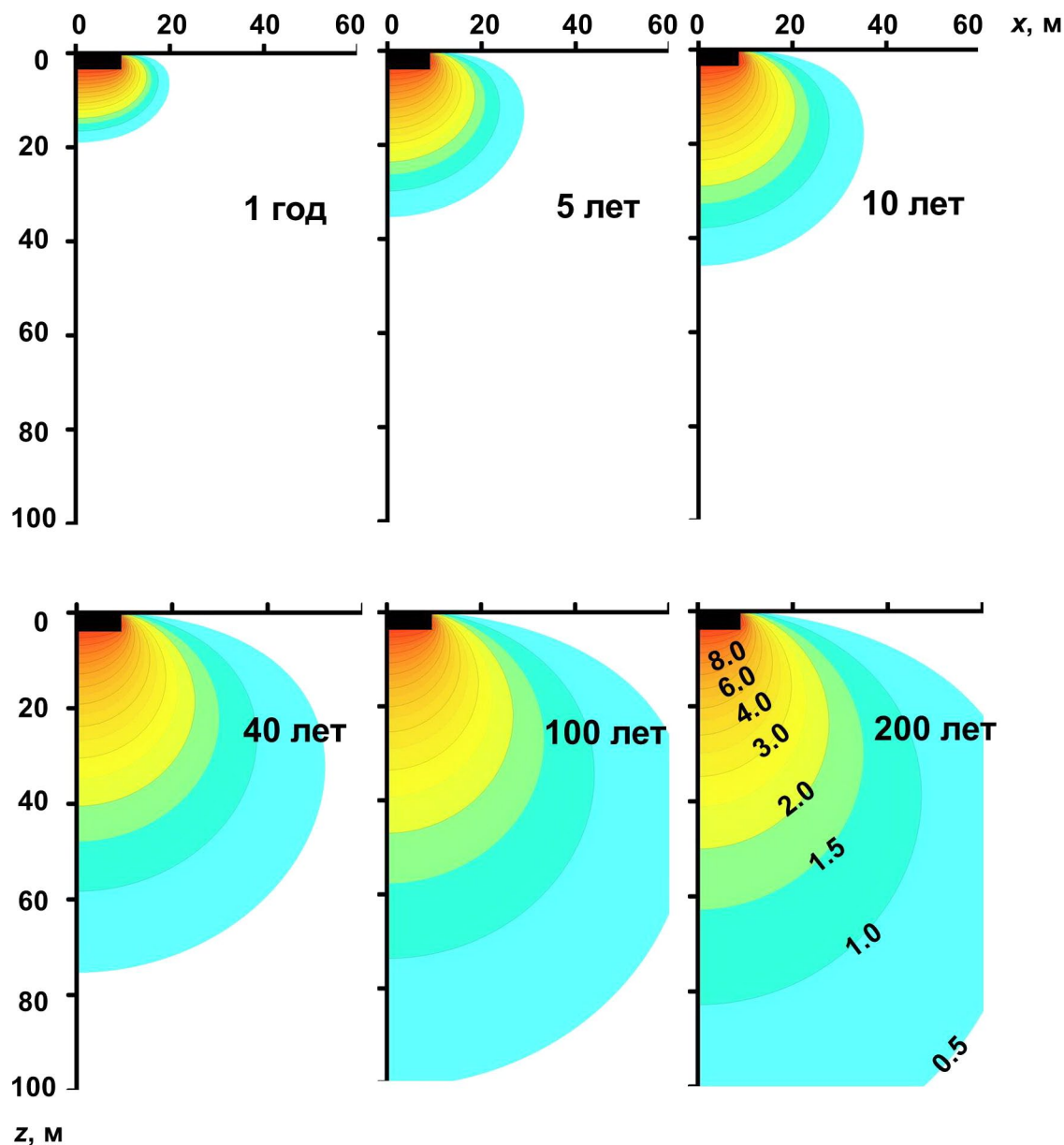
**Fig. 4.** Vertical profiles of temperature anomaly under the central part of the building (a) and 5 m far from the outer wall (б) depending on the building's service life.

Curve code – years.

стях, равной  $5.5^{\circ}\text{C}$  (Демежко и др., 2024), и принятой среднегодовой температурой в подвале  $18^{\circ}\text{C}$ . На границах области моделирования  $G$  при этом сохраняется нулевая аномалия.

Результаты расчетов термического состояния подземной среды на равномерной сетке  $0.5 \times 0.5$  м для различных моментов после возникновения аномалии представлены на рис. 4, 5. Вертикальные распределения температурной аномалии под центральной частью здания (см. рис. 4а) и в 5 м от внешней стены (см. рис. 4б) существенно различаются. Со временем аномалия все глубже проникает в грунт, но примерно через 100 лет после ее воз-

никновения она становится практически стационарной – за следующие 100 лет температура нигде уже не изменится более чем на  $0.2$  К. Дальнейшее распространение прекращается. Уже через 40 лет (возраст здания ИГФ) аномалия отличается от стационарной не более чем на  $0.5$  К. Под зданием аномалия максимальна в верхней части и быстро уменьшается с глубиной. На расстоянии 5 м от здания через 1 год максимальное значение аномалии  $2.3$  К достигается на глубине 5 м, а в стационарном режиме максимум  $4.5$  К – на глубине 9 м. Пространственное распределение аномалии вкост здания иллюстрирует рис. 5.



**Рис. 5.** Распределение аномальных температур (шифр кривых) в плоскости, расположенной вкрест прости-  
рания здания.

Вертикальные оси проходят через центр подвала (черный прямоугольник).

**Fig. 5.** The distribution of anomalous temperatures (curve code) in a plane located across the strike of the building.  
The vertical axes pass through the center of the basement (black rectangle).

Полученные данные позволяют судить о том, как со временем менялись потоки тепла, направленные в грунт, и избыточное теплосодержание грунта. Средний тепловой поток  $\bar{q}$  (Вт/м<sup>2</sup>) через пол и стены рассчитывается согласно закону Фурье  $\bar{q} = -\lambda \bar{g} \Delta T$ , где  $\bar{g} \Delta T$  – среднее значение температурного градиента,  $\lambda$  – теплопроводность грунта, принятая равной 2.2 Вт/(м К), а мощность

тепловых потерь  $Q$  (Вт):  $Q = qS$ , где  $S$  – площадь пола (2072 м<sup>2</sup>) и стен (765 м<sup>2</sup>). Тепловой поток, бесконечный по определению в момент  $t = 0$ , уже через год равен 3.7 Вт/м<sup>2</sup> (через пол) и 21 Вт/м<sup>2</sup> (через стены), через 40 лет –2.3 и 20.6 Вт/м<sup>2</sup> соответственно (табл. 4). Отметим, что модельная оценка теплового потока для пола подвала в точности совпадает с полученной экспериментально, а модельное

**Таблица 4.** Изменения тепловых потоков и мощности теплопотерь через подвал

**Table 4.** Changes in heat flux and a heat loss power through the basement

Срок эксплуатации, лет		1	5	10	20	40	100	200
Среднее годовое значение теплового потока $\bar{q}$ , Вт/м <sup>2</sup>	Через пол	3.74	2.65	2.47	2.36	2.31	2.28	2.26
	Через стены	21.14	20.72	20.63	20.59	20.56	20.55	20.54
Мощность теплопотерь $Q$ , кВт	Через пол ( $S = 2072$ м <sup>2</sup> )	7.76	5.49	5.11	4.89	4.78	4.71	4.69
	Через стены ( $S = 765$ м <sup>2</sup> )	16.17	15.84	15.78	15.75	15.73	15.72	15.71
	Пол и стены	23.93	21.34	20.89	20.64	20.51	20.42	20.40

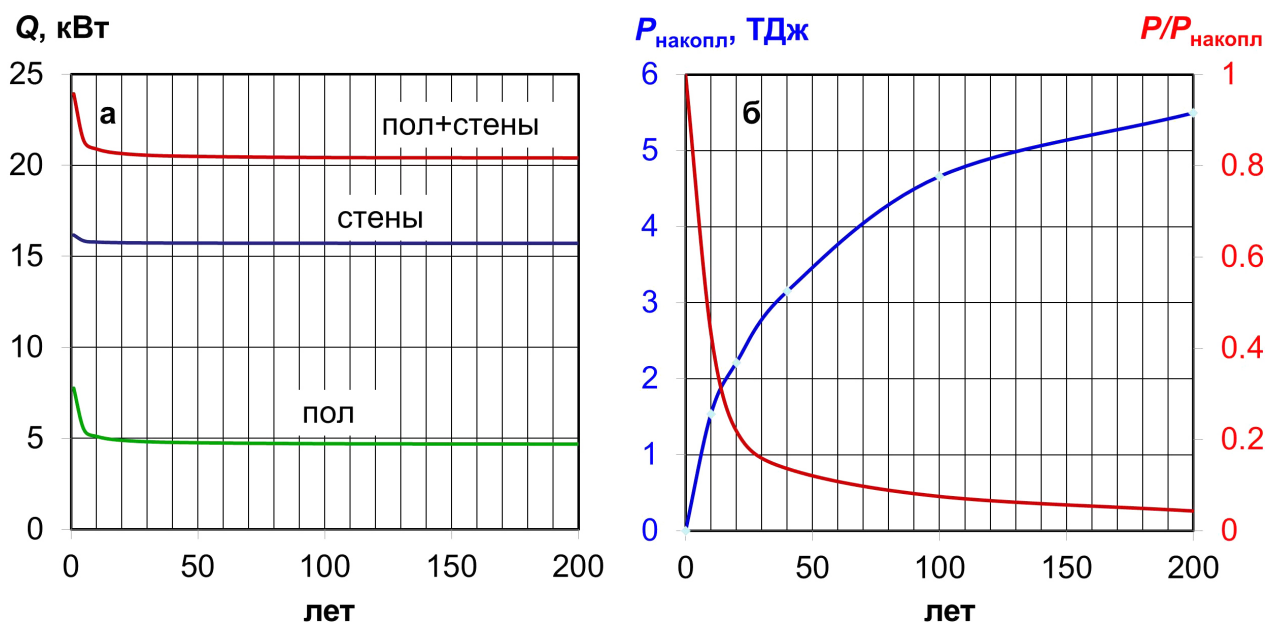
значение потока через стены находится в пределах экспериментальных оценок в верхней и нижней частях стены (23.3–11.9 Вт/м<sup>2</sup>). Высокий тепловой поток через стены подвала, сопоставимый с потоками через внешние ограждающие конструкции здания (см. табл. 2), обеспечивается близостью земной поверхности с постоянной среднегодовой температурой. На рис. 6 представлены графики, иллюстрирующие изменения со временем утечек тепла через пол и стены подвала. Основные утечки происходят через стены. Уже через 10 лет эксплуатации здания утечки стабилизируются.

Выделенное в недра тепло частично накапливается в грунте, частично уходит в атмосферу через земную поверхность около здания. И хотя вы-

деление тепла из подвала уже через 10 лет стабилизируется, его накопление в недрах продолжается убывающими со временем темпами (см. рис. 6б). К настоящему времени (через 40 лет эксплуатации) накопилось 3.2 ТДж тепла, что составляет 14% от выделенного. В будущем эта доля будет уменьшаться и через 200 лет снизится до 4%.

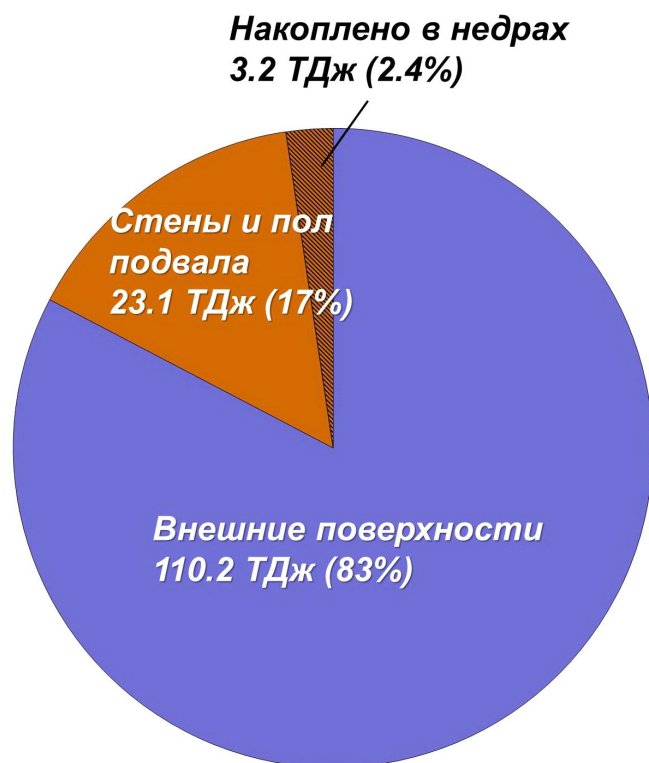
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные исследования и математическое моделирование показали, что большая часть энергии, потребляемой зданием, реализуется в виде утечек тепла через внешние поверхности и лишь часть тепла, уходящего через пол и стены



**Рис. 6.** Динамика изменений мощности теплопотерь через подвал (а) и накопления тепла в недрах (б) в абсолютных величинах (синяя кривая) и относительно теплопотерь (красная кривая).

**Fig. 6.** Dynamics of changes in the heat loss power through the basement (a) and heat storage in subsurface (b) in absolute values (blue curve) and relative to the heat loss (red curve).



**Рис. 7.** Соотношения кондуктивных теплопотерь за 40 лет через внешние поверхности здания, стены и пол подвала и доля накопленного в недрах избыточного тепла.

**Fig. 7.** Ratios of conductive heat losses over 40 years through the external surfaces of the building, walls and floor of the basement and the proportion of heat storage.

подвала, сохраняется в грунте, увеличивая теплосодержание (рис. 7). Основная часть выделенного в грунт тепла также возвращается в атмосферу через прилегающую к зданию территорию. В итоге через 40 лет эксплуатации здания лишь 2.4% тепла остается в недрах. Если рассчитывать долю сохранившегося в недрах тепла от потребленной зданием энергии, то она окажется еще ниже, поскольку в нашем анализе не учитывались конвективные теплопотери, связанные с вентиляцией и утечками через открытые двери и окна. По данным (Smith et al., 2007; Tien et al., 2021), они составляют от 15 до 35% потребленной энергии. Тем не менее оценка 2.4% намного выше сделанной нами ранее для производственного ангара, не имеющего подвала, – 0.08% (Горностаева и др., 2024). Еще меньшая доля (0.03 % от потребленной энергии) накопилась за 100 лет под зданием кирпичного завода (г. Стюартби, Великобритания (Westaway et al., 2015)), также не имеющего подвала. Столь существенные различия для зданий с подвалами и без них уже отме-

чались (Benz et al., 2018; Visser et al., 2020): для городов, имеющих дома с подвалами (Берлин, Мюнхен, Кельн, Франкфурт, Дармштадт), тепловой поток в грунт выше, а подземная температурная аномалия более интенсивная, чем в городах, дома в которых традиционно строились без подвалов (Амстердам, Осака).

Незначительная доля сохраненного в недрах под зданиями избыточного тепла заставляет скептически относиться к экономической целесообразности его использования, например, с применением тепловых насосов, как это предлагает ряд исследователей (Zhu et al., 2010; Benz et al., 2015; Luo, Asproudi, 2015; Bayer et al., 2019; Hemmerle et al., 2022). Гораздо больший эффект могут обеспечить мероприятия по снижению энергопотребления зданий. В работе (Jung et al., 2018) было показано, что применение технологии с “почти нулевым потреблением энергии” (nZEB) позволяет экономить до 86% тепловой и 32% электроэнергии в Хельсинки, до 95 и 33% соответственно – в Лондоне, 92 и 34% – в Бухаресте.

Интересно также сопоставить количество избыточного тепла, накопленного под зданиями, с теплом, поступившим в недра города вследствие глобального потепления. Оценка удельного избыточного теплосодержания в результате глобального потепления, основанная на данных температурных измерений в скважине ВС-180, расположенной в 30 км от города, примерно равна  $H_{гн} = 5 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>2</sup> (Демежко и др., 2024). Она характеризует количество избыточного тепла, накопленного в столбе грунта с поперечным сечением 1 м<sup>2</sup> в интервале 0–200 м. Удельное избыточное теплосодержание в пределах всей аномалии под зданием ИГФ, отнесенное к единице площади под зданием, равно  $H_T = 3.2 \cdot 10^{12}$  Дж/2072 м<sup>2</sup> = 179·10<sup>7</sup> Дж/м<sup>2</sup>, или в 36 раз выше. Если рассматривать не отдельное здание, а городской район в целом, то в зависимости от коэффициента застроенности  $K_z$ , удельное избыточное теплосодержание будет равно  $H = H_T \cdot K_z + H_{гн}(1 - K_z)$ . В центральных, плотно застроенных районах  $K_z = 0.6$  и  $H = 109 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>2</sup>, в районах с редкой застройкой  $K_z = 0.2$  и  $H = 40 \cdot 10^7$  Дж/м<sup>2</sup>. Для сравнения, в Кёльне суммарное избыточное теплосодержание, связанное с городскими постройками и глобальным потеплением, в различных районах города оценивается меньшей величиной (2–22)·10<sup>7</sup> Дж/м<sup>2</sup> (Bayer et al., 2016).

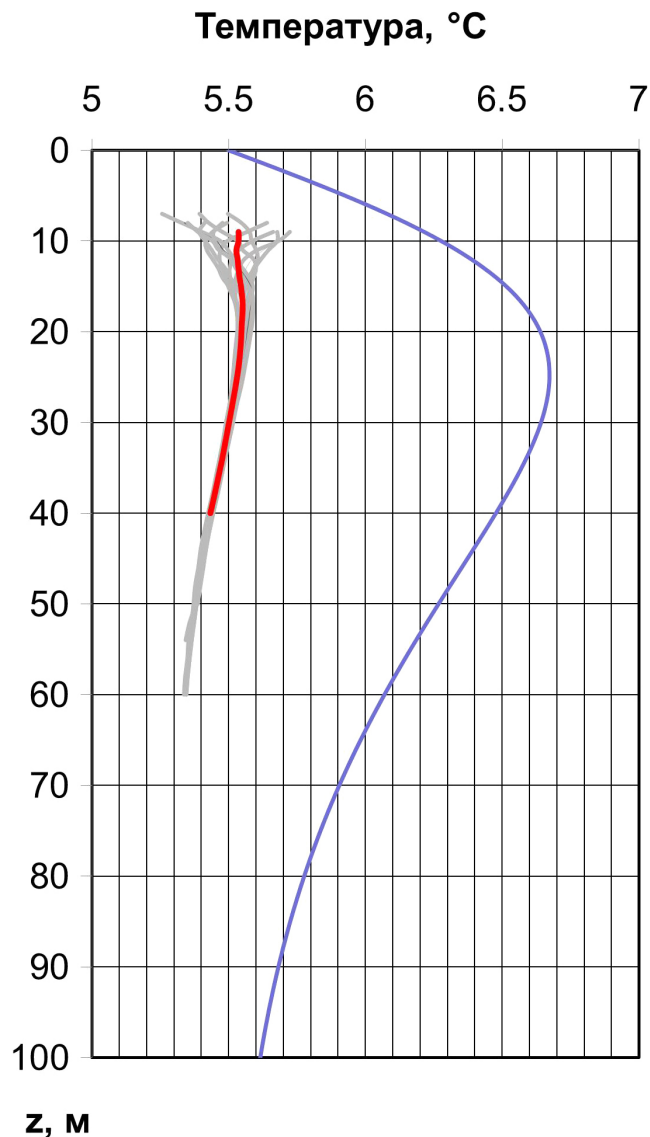
Одним из важных вопросов в исследованиях подземной аномалии тепла от зданий является оценка ее размеров и интенсивности. В публикации (Attard et al., 2016) определена граница зоны термического воздействия по изоаномале +0.5 К и показано, что объем такой зоны в 14–20 раз превышает размеры подземного сооружения, например, подвала. В работе (Ferguson, Woodbury, 2004) оценивается распространение 100-летней температур-



ной аномалии +2 К от подвала шириной 50 м на 50 м от здания по горизонтали и на 130 м в глубину. В нашем теоретическом примере к настоящему времени, через 40 лет эксплуатации, аномалия >2 К распространяется на 15 м в стороны от здания и на 40 м в глубину (по изоаномале 2 К). Через 100 лет эксплуатации прогнозируется незначительное ее дальнейшее распространение на 17 м в стороны и на 47 м в глубину.

Несмотря на различия в оценках, эти примеры указывают на согласованность между размерами здания и аномалии. Помимо кондуктивного теплопереноса на форму и интенсивность аномалии влияют течения подземных вод, особенно в городах, построенных на осадочных породах, в которых развиты водоносные горизонты с интенсивным течением (Attard et al., 2016; Benz et al., 2018; Bidarmaghz et al., 2020). В Екатеринбурге основным коллектором грунтовых вод являются зоны экзогенной трещиноватости палеозойских интрузивных, вулканогенных и метаморфических комплексов, формирующих ограниченные участки приповерхностного водосбора. Однако даже незначительная гидрогеологическая активность может повлиять на тепловую аномалию. Примером может служить сопоставление теоретического распределения температур с реальным профилем среднегодовых температур в скважине ИГФ-60, пробуренной в 25 м от здания института (рис. 8). К рассчитанной по описанной модели теоретической аномалии была добавлена фоновая, составляющая 5.5°C. Распределение среднегодовых температур по скважине соответствует невозмущенному тепловому режиму, наблюдаемому за пределами города и в лесопарковых зонах (Демежко и др., 2024), и не содержит аномального участка, прогнозируемого моделью. Очевидно, что в рассматриваемых условиях реальные размеры аномалии от здания меньше теоретических, и наиболее убедительное объяснение этому – влияние гидрогеологического фактора.

Экологические последствия теплового загрязнения могут проявляться изменениями химического и биологического состава подземных вод. Так, исследования влияния тепловых насосов на подземную среду показали, что связанные с их эксплуатацией изменения температуры в основном влияют на растворимость силикатов (Arning et al., 2006). Повышение температуры грунтовых вод способствует осаждению кальцита. Это, однако, не приводит к существенному уменьшению пористости и проницаемости, напротив, они несколько увеличиваются вследствие растворения полевого шпата. Авторы делают вывод, что эксплуатация приповерхностных геотермальных установок не вызывает неблагоприятных изменений в гидравлических свойствах изученных четвертичных водоносных горизонтов. Другим примером воздействия по-



**Рис. 8.** Распределение сезонных (серые кривые) и среднегодовых (красная кривая) температур по скважине ИГФ-60 в сравнении с теоретическим распределением (синяя кривая).

**Fig. 8.** Distribution of seasonal (gray curves) and the mean annual (red curve) temperatures in the borehole IGF-60 in comparison to the modelled temperature distribution (blue curve).

вышенных температур на химический состав воды является разложение органических соединений с выделением диоксида углерода (Brons et al., 1991). Но и этот процесс становится заметным лишь при температурах выше 45°C. В работе (Brielmann et al., 2009) исследовано биологическое влияние сброса теплых вод в неглубокий (8–15 м) водоносный горизонт в 2 км от Фрайзинга (Германия). Естественная среднегодовая температура подземных вод в этом районе составляет 11°C, а температура сбрас-



сываемых вод не превышает 21°C. Авторы отмечают незначительное влияние температуры на численность и продуктивность бактерий и фауны. По крайней мере, влияние существенно меньше естественной пространственной и сезонной изменчивости этих характеристик.

Таким образом, подземная температурная аномалия от рассмотренного и ему подобного локальных объектов не вносит сколько-нибудь заметного вклада в экологию города. Несмотря на отсутствие научно обоснованных ограничений, Рамочная директива Европейского союза по воде (EU-WFD, 2000) однозначно определяет любой выброс тепла в грунтовые воды как загрязнение и предписывает поддержание температурной аномалии на возможно низком уровне (Blum et al., 2021). В Швейцарии принято ограничивать подземную температурную аномалию на уровне, не более чем на  $\pm 3$  К отличающемся от естественных среднегодовых температур, а в Германии – на  $\pm 6$  К (Briellmann et al., 2009).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере здания Института геофизики УрО РАН показано, что основные кондуктивные потери тепла происходят через его внешние конструктивные элементы (стены, окна, крышу) и лишь четверть – через подвал. При этом большая часть – через стены подвала. Суммарные потери за 40 лет эксплуатации здания значительны (133 ТДж) и определяются низкими теплоизоляционными свойствами конструктивных элементов. По данным моделирования направленные в грунт потоки тепла сформировали подземную температурную аномалию, к настоящему времени распространяющуюся на 15 м в стороны от здания и на 40 м в глубину (по изоаномале 2 К). Все тепло, накопленное в недрах, составило 3.2 ТДж, или 2.4% от суммарных кондуктивных тепловых потерь. И хотя утечки тепла из зданий играют ключевую роль в формировании подземного городского острова тепла, в 36 раз превышая климатический вклад, обусловленный глобальным потеплением, экономическое значение этой “бесплатной” энергии сомнительно, а экологические следствия ничтожны. Подземный городской остров тепла, к счастью, пока представляет лишь научный интерес.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Адушкин В.В., Спивак А.А., Овчинников В.М., Соловьев С.П., Спунгин В.Г. (1995) Геоэкологический контроль за геофизическими полями мегаполиса. *Геоэкология*, (2), 44-56.
- Анохин А.А., Житин Д.В., Краснов А.И., Лачининский С.С. (2014) Современные тенденции динамики численности населения городов России. *Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. Науки о Земле*, (4), 167-179.
- Белоусова А.П., Проскурина И.В. (2008). Принципы районирования территории по степени опасности и рисков загрязнения подземных вод. *Водные ресурсы*, **35**(1), 110-122.
- Ватин Н.И., Немова Д.В., Рымкевич П.П., Горшков А.С. (2012) Влияние уровня тепловой защиты ограждающих конструкций на величину потерь тепловой энергии в здании. *Инженерно-строительный журнал*, (8), 4-14. <https://doi.org/10.5862/МСЕ.34.1>
- Горностаева А.А., Демежко Д.Ю., Хацкевич Б.Д., Вдовин А.Г., Факаева Н.Р. (2024) Влияние зданий на подземное тепловое поле г. Екатеринбург. *Геофизические процессы и биосфера*, **23**(2), 12-24. <https://doi.org/10.21455/GPB2024.2-2>
- Демежко Д.Ю., Горностаева А.А., Хацкевич Б.Д., Вдовин А.Г., Факаева Н.Р. (2024) Подземный городской остров тепла Екатеринбурга. *Литосфера*, **24**(3), 566-581. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-3-566-581>
- Коридалин В.Е., Кузьмина Н.В., Осика В.И., Попов Е.И., Токмаков В.А. (1985) Сейсмические шумы индустриального города. *Докл. АН СССР*, **280**(5), 1094-1097.
- Спивак А.А., Локтев Д.Н., Рыбнов Ю.С., Соловьев С.П., Харламов В.А. (2016) Геофизические поля мегаполиса. *Геофизические процессы и биосфера*, **15**(2), 39-54.
- Шулейкин В.Н. (2014) Пары воды, атмосферное электричество и поступление радона в приповерхностные слои грунта и атмосферу. *Геофизические процессы и биосфера*, **13**(3), 31-41.
- Arning E., Kölling M., Schulz H.D., Panteleit B., Reichling J. (2006) Einfluss oberflächennaher Warmegewinnung auf geochemische Prozesse im Grundwasserleiter. *Grundwasser*, **11**(1), 27-39.
- Attard G., Rossier Y., Winiarski T., Eisenlohr L. (2016) Deterministic modeling of the impact of underground structures on urban groundwater temperature. *Sci. Total Env.*, **572**, 986-994. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.229>
- Bayer P., Attard G., Blum P., Menberg K. (2019) The geothermal potential of cities *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **106**, 17-30. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.019>
- Bayer P., Rivera J.A., Schweizer D., Schärli U., Blum P., Rybach L. (2016) Extracting past atmospheric warming and urban heating effects from borehole temperature profiles. *Geothermics*, **64**, 289-299. <http://doi.org/10.1016/j.geothermics.2016.06.011>
- Benz S.A., Bayer P., Blum P., Hamamoto H., Arimoto H., Taniguchi M. (2018) Comparing anthropogenic heat input and heat accumulation in the subsurface of Osaka, Japan. *Sci. Total Env.*, **643**, 1127-1136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.253>
- Benz S.A., Bayer P., Menberg K., Jung S., Blum P. (2015) Spatial resolution of anthropogenic heat fluxes into urban aquifers. *Sci. Total Env.*, **524**, 427-439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.003>
- Bidarmaghz A., Choudhary R., Soga K., Terrington R.L., Kessler H., Thorpe S. (2020) Large-scale urban underground hydro-thermal modelling – a case study of the Royal Borough of Kensington and Chelsea, London. *Sci. Total Env.*, **700**, 134955. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134955>
- Blum P., Menberg K., Koch F., Benz S.A., Tissen C., Hemmerle H., Bayer P. (2021) Is thermal use of groundwater a pollution? *J. Contaminant Hydrol.*, **239**, 103791. <https://doi.org/10.1016/j.jchhyd.2021.103791>

- doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103791
- Briellmann H., Griebler C., Schmidt S.I., Michel R., Lueders T. (2009) Effects of thermal energy discharge on shallow groundwater ecosystems. *FEMS Microbiol. Ecol.*, **68**(3), 273-286. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2009.00674.x>
- Brons H.J., Griffioen J., Appelo C.A.J., Zehnder A.J.B. (1991) (Bio)geochemical reactions in aquifer material from a thermal energy storage site. *Water Res.*, **25**(6), 729-736.
- Castiello G., Florio G., Grimaldi M., Fedi M. (2010) Enhanced methods for interpreting microgravity anomalies in urban areas. *First Break*, **28**(8), 93-98. <http://doi.org/10.3997/1365-2397.28.8.40741>
- Chandler T.J. (1976) *The Climate of the British Isles*. Boston: Addison-Wesley Longman Ltd, 390 p.
- Chu Z., Loria A.F.R. (2024) Modeling underground climate change across a city based on data about a building block. *Sustain. Cities Soc.*, **114**, 105775. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2024.105775>
- Dědeček P., Šafanda J., Rajver D. (2012) Detection and quantification of local anthropogenic and regional climatic transient signals in temperature logs from Czechia and Slovenia. *Climatic change*, **113**, 787-801. <https://doi.org/10.1007/s10584-011-0373-5>
- Ferguson G., Woodbury A.D. (2004) Subsurface heat flow in an urban environment. *J. Geophys. Res.*, **109**, B02402. <https://doi.org/10.1029/2003JB002715>
- Hähnlein S., Bayer P., Ferguson G., Blum P. (2013) Sustainability and policy for the thermal use of shallow geothermal energy. *Energy Policy*, **59**, 914-925. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.04.040>
- Hemmerle H., Ferguson G., Blum P., Bayer P. (2022) The evolution of the geothermal potential of a subsurface urban heat island. *Env. Res. Lett.*, **17**(8), 084018. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac7e60>
- Jung N., Paiho S., Shemeikka J., Lahdelma R., Airaksinen M. (2018) Energy performance analysis of an office building in three climate zones. *Energy and Buildings*, **158**, 1023-1035. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.030>
- Kim S.W., Brown R.D. (2021) Urban heat island (UHI) intensity and magnitude estimations: A systematic literature review. *Sci. Total Env.*, **779**, 146389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146389>
- Lokoshchenko M.A. (2014) Urban 'heat island' in Moscow. *Urban Climate*, **10**, 550-562. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2014.01.008>
- Loria A.F.R., Thota A., Thomas A.M., Friedle N., Lautenberg J.M., Song E.C. (2022) Subsurface heat island across the Chicago Loop district: Analysis of localized drivers. *Urban Climate*, **44**, 101211. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101211>
- Luo Z., Asproudi C. (2015) Subsurface urban heat island and its effects on horizontal ground-source heat pump potential under climate change. *App. Thermal Eng.*, **90**, 530-537. <https://doi.org/10.1016/j.appltherm.2015.07.025>
- Menberg K., Bayer P., Zosseder K., Rumohr S., Blum P. (2013) Subsurface urban heat islands in German cities. *Sci. Total Env.*, **442**, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.043>
- Mohajerani A., Bakaric J., Jeffrey-Bailey T. (2017) The urban heat island effect, its causes, and mitigation, with reference to the thermal properties of asphalt concrete. *J. Environ. Manage.*, **197**, 522-538. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.095>
- Oke T.R. (1973) City size and the urban heat island. *Atmospheric Env.* (1967), **7**(8), 769-779. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(73\)90140-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(73)90140-6)
- Prevati A., Epting J., Crosta G.B. (2022) The subsurface urban heat island in Milan (Italy) – A modeling approach covering present and future thermal effects on groundwater regimes. *Sci. Total Env.*, **810**, 152119. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152119>
- Schweighofer J.A., Wehrli M., Baumgärtel S., Rohn J. (2021) Detecting groundwater temperature shifts of a subsurface urban heat island in SE Germany. *Water*, **13**(10), 1417. <https://doi.org/10.3390/w13101417>
- Smith M., Hargroves K.C., Stasinopoulos P., Stephens R., Desha C., Hargroves S. (2007) *Energy Transformed: Sustainable energy solutions for climate change mitigation*. Brisbane, QUT ePrints, 600 p.
- Stewart I.D., Krayenhoff E.S., Voogt J.A., Lachapelle J.A., Allen M.A., Broadbent A.M. (2021) Time evolution of the surface urban heat island. *Earth's Future*, **9**(10), p.e2021EF002178. <https://doi.org/10.1029/2021EF002178>
- Taniguchi M. (1993) Evaluation of vertical groundwater fluxes and thermal properties of aquifers based on transient temperature-depth profiles. *Water Resources Res.*, **29**(7), 2021-2026. <https://doi.org/10.1029/93WR00541>
- Tien P.W., Wei S., Liu T., Calautit J., Darkwa J., Wood C. (2021) A deep learning approach towards the detection and recognition of opening of windows for effective management of building ventilation heat losses and reducing space heating demand. *Renewable Energy*, **177**, 603-625. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.155>
- Tzavali A., Paravantis J.P., Mihalakakou G., Fotiadi A., Stigka E. (2015) Urban heat island intensity: A literature review. *Fresenius Envir. Bull.*, **24**(12b), 4537-4554.
- Visser P.W., Henk K., Bense V., Emiel B. (2020) Impacts of progressive urban expansion on subsurface temperatures in the city of Amsterdam (The Netherlands). *Hydrogeol. J.*, **28**(5), 1755-1772. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02150-w>
- Westaway R., Scotney P.M., Younger P.L., Boyce A.J. (2015) Subsurface absorption of anthropogenic warming of the land surface: The case of the world's largest brickworks (Stewartby, Bedfordshire, UK). *Sci. Total Env.*, **508**, 585-603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.109>
- Zhu K., Blum P., Ferguson G., Balke K.-D., Bayer P. (2010) The geothermal potential of urban heat islands. *Environ. Res. Lett.*, **5**, 044002. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/5/4/044002>

## REFERENCES

- Adushkin V.V., Spivak A.A., Ovchinnikov V.M., Solov'yev S.P., Spungin V.G. (1995) Geophysical control on the geophysical fields of megapolise. *Geokologiya*, (2), 44-56. (In Russ.)
- Anokhin A.A., Zhitin D.V., Krasnov A.I., Lachininsky S.S. (2014) Modern trends in population quantity dynamics of cities in Russia. *Vestn. Sankt-Peterburgskogo un-ta. Nauki o Zemle*, (4), 167-179. (In Russ.)
- Arning E., Kölling M., Schulz H.D., Panteleit B., Reichling J. (2006) Einfluss oberflächennaher Warmegewinnung auf geochemische Prozesse im Grundwasserleiter. *Grundwasser*, **11**(1), 27-39.
- Attard G., Rossier Y., Winiarski T., Eisenlohr L. (2016) Deterministic modeling of the impact of underground

- structures on urban groundwater temperature. *Sci. Total Env.*, **572**, 986-994. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.229>
- Bayer P., Attard G., Blum P., Menberg K. (2019) The geothermal potential of cities *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **106**, 17-30. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.019>
- Bayer P., Rivera J.A., Schweizer D., Schärli U., Blum P., Rybach L. (2016) Extracting past atmospheric warming and urban heating effects from borehole temperature profiles. *Geothermics*, **64**, 289-299. <http://doi.org/10.1016/j.geothermics.2016.06.011>
- Belousova A.P., Proskurina I.V. (2008) Principles of zoning a territory by the hazard risks of groundwater pollution. *Water Res.*, **35**(1), 108-119 (translated from *Vodnye resursy*, **35**(1), 110-122). <https://doi.org/10.1007/s11268-008-1013-y>
- Benz S.A., Bayer P., Blum P., Hamamoto H., Arimoto H., Taniguchi M. (2018) Comparing anthropogenic heat input and heat accumulation in the subsurface of Osaka, Japan. *Sci. Total Env.*, **643**, 1127-1136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.253>
- Benz S.A., Bayer P., Menberg K., Jung S., Blum P. (2015) Spatial resolution of anthropogenic heat fluxes into urban aquifers. *Sci. Total Env.*, **524**, 427-439. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.003>
- Bidarmaghz A., Choudhary R., Soga K., Terrington R.L., Kessler H., Thorpe S. (2020) Large-scale urban underground hydro-thermal modelling – a case study of the Royal Borough of Kensington and Chelsea, London. *Sci. Total Env.*, **700**, 134955. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134955>
- Blum P., Menberg K., Koch F., Benz S.A., Tissen C., Hemmerle H., Bayer P. (2021) Is thermal use of groundwater a pollution? *J. Contaminant Hydrol.*, **239**, 103791. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103791>
- Briellmann H., Griebler C., Schmidt S.I., Michel R., Lueders T. (2009) Effects of thermal energy discharge on shallow groundwater ecosystems. *FEMS Microbiol. Ecol.*, **68**(3), 273-286. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.2009.00674.x>
- Brons H.J., Griffioen J., Appelo C.A.J., Zehnder A.J.B. (1991) (Bio)geochemical reactions in aquifer material from a thermal energy storage site. *Water Res.*, **25**(6), 729-736.
- Castiello G., Florio G., Grimaldi M., Fedi M. (2010) Enhanced methods for interpreting microgravity anomalies in urban areas. *First Break*, **28**(8), 93-98. <http://doi.org/10.3997/1365-2397.28.8.40741>
- Chandler T.J. (1976) *The Climate of the British Isles*. Boston, Addison-Wesley Longman Ltd, 390 p.
- Chu Z., Loria A.F.R. (2024) Modeling underground climate change across a city based on data about a building block. *Sustain. Cities Soc.*, **114**, 105775. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2024.105775>
- Dědeček P., Šafanda J., Rajver D. (2012) Detection and quantification of local anthropogenic and regional climatic transient signals in temperature logs from Czechia and Slovenia. *Climatic change*, **113**, 787-801. <https://doi.org/10.1007/s10584-011-0373-5>
- Demezhko D.Yu., Gornostaeva A.A., Khatskevich B.D., Vdovin A.G., Fakaeva N.R. (2024) Subsurface urban heat island in the city of Ekaterinburg. *Lithosphere (Russia)*, **24**(3), 566-581. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-3-566-581>
- Ferguson G., Woodbury A.D. (2004) Subsurface heat flow in an urban environment. *J. Geophys. Res.*, **109**, B02402. <https://doi.org/10.1029/2003JB002715>
- Gornostaeva A.A., Demezhko D.Yu., Khatskevich B.D., Vdovin A.G., Fakaeva N.R. (2024) Influence of buildings on the subsurface thermal field of Ekaterinburg city. *Geofizicheskie Protessy i Biosfera*, **23**(2), 12-24. (In Russ.) <https://doi.org/10.21455/GPB2024.2-2>
- Hähnlein S., Bayer P., Ferguson G., Blum P. (2013) Sustainability and policy for the thermal use of shallow geothermal energy. *Energy Policy*, **59**, 914-925. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.04.040>
- Hemmerle H., Ferguson G., Blum P., Bayer P. (2022) The evolution of the geothermal potential of a subsurface urban heat island. *Env. Res. Lett.*, **17**(8), 084018. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac7e60>
- Jung N., Paiho S., Shemeikka J., Lahdelma R., Airaksinen M. (2018) Energy performance analysis of an office building in three climate zones. *Energy and Buildings*, **158**, 1023-1035. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2017.10.030>
- Kim S.W., Brown R.D. (2021) Urban heat island (UHI) intensity and magnitude estimations: A systematic literature review. *Sci. Total Env.*, **779**, 146389. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146389>
- Koridalin V.E., Kuz'mina N.V., Osika V.I., Popov E.I., Tokmakov V.A. (1985) Seismic noise of an industrial city. *Dokl. AN SSSR*, **280**(5), 1094-1097. (In Russ.)
- Lokoshchenko M.A. (2014) Urban 'heat island' in Moscow. *Urban Climate*, **10**, 550-562. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2014.01.008>
- Loria A.F.R., Thota A., Thomas A.M., Friedle N., Lautenberg J.M., Song E.C. (2022) Subsurface heat island across the Chicago Loop district: Analysis of localized drivers. *Urban Climate*, **44**, 101211. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101211>
- Luo Z., Asproudi C. (2015) Subsurface urban heat island and its effects on horizontal ground-source heat pump potential under climate change. *App. Thermal Eng.*, **90**, 530-537. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.07.025>
- Menberg K., Bayer P., Zosseder K., Rumohr S., Blum P. (2013) Subsurface urban heat islands in German cities. *Sci. Total Env.*, **442**, 123-133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.043>
- Mohajerani A., Bakaric J., Jeffrey-Bailey T. (2017) The urban heat island effect, its causes, and mitigation, with reference to the thermal properties of asphalt concrete. *J. Environ. Manage.*, **197**, 522-538. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.095>
- Oke T.R. (1973) City size and the urban heat island. *Atmospheric Env. (1967)*, **7**(8), 769-779. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(73\)90140-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(73)90140-6)
- Prevati A., Epting J., Crosta G.B. (2022) The subsurface urban heat island in Milan (Italy) – A modeling approach covering present and future thermal effects on groundwater regimes. *Sci. Total Env.*, **810**, 152119. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152119>
- Schweighofer J.A., Wehrl M., Baumgärtel S., Rohn J. (2021) Detecting groundwater temperature shifts of a subsurface urban heat island in SE Germany. *Water*, **13**(10), 1417. <https://doi.org/10.3390/w13101417>
- Shuleikin V.N. (2015) Water vapor, atmospheric electricity, and radon transfer to the near-surface soil layers and the atmosphere. *Izv. Atmos. Ocean. Phys.* **51**(7), 688-692 (translated from *Geofizicheskie Protessy i Biosfera*,

- 13(3), 31-41). <https://doi.org/10.1134/S0001433815070087>
- Smith M., Hargroves K.C., Stasinopoulos P., Stephens R., Desha C., Hargroves S. (2007) Energy Transformed: Sustainable energy solutions for climate change mitigation. Brisbane, QUT ePrints, 600 p.
- Spivak A.A., Loktev D.N., Rybnov Yu.S., Soloviev S.P., Kharlamov V.A. Geophysical fields of megapolis. *Geofizicheskie Protssessy i Biosfera*, **15**(2), 39-54 (In Russ.)
- Stewart I.D., Krayenhoff E.S., Voogt J.A., Lachapelle J.A., Allen M.A., Broadbent A.M. (2021) Time evolution of the surface urban heat island. *Earth's Future*, **9**(10), p.e2021EF002178. <https://doi.org/10.1029/2021EF002178>
- Taniguchi M. (1993) Evaluation of vertical groundwater fluxes and thermal properties of aquifers based on transient temperature–depth profiles. *Water Resources Res.*, **29**(7), 2021-2026. <https://doi.org/10.1029/93WR00541>
- Tien P.W., Wei S., Liu T., Calautit J., Darkwa J., Wood C. (2021) A deep learning approach towards the detection and recognition of opening of windows for effective management of building ventilation heat losses and reducing space heating demand. *Renewable Energy*, **177**, 603-625. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.155>
- Tzavali A., Paravantis J.P., Mihalakakou G., Fotiadi A., Stigka E. (2015) Urban heat island intensity: A literature review. *Fresenius Envir. Bull.*, **24**(12b), 4537-4554.
- Vatin N.I., Nemova D.V., Rymkevich P.P., Gorshkov A.S. (2012) Influence of building envelope thermal protection on heat loss value in the building. *Inzhenerno-stroitel'nyi Zhurnal*, (8), 4-14. (In Russ.) <https://doi.org/10.5862/MCE.34.1>
- Visser P.W., Henk K., Bense V., Emiel B. (2020) Impacts of progressive urban expansion on subsurface temperatures in the city of Amsterdam (The Netherlands). *Hydrogeol. J.*, **28**(5), 1755-1772. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02150-w>
- Westaway R., Scotney P.M., Younger P.L., Boyce A.J. (2015) Subsurface absorption of anthropogenic warming of the land surface: The case of the world's largest brickworks (Stewartby, Bedfordshire, UK). *Sci. Total Env.*, **508**, 585-603. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.109>
- Zhu K., Blum P., Ferguson G., Balke K.-D., Bayer P. (2010) The geothermal potential of urban heat islands. *Environ. Res. Lett.*, **5**, 044002. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/5/4/044002>

**ЛИТОСФЕРА Том 25 № 5**

Сентябрь–Октябрь 2025

ISSN 2500-302X (Online)

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого  
Уральского отделения Российской академии наук

Зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций.  
Выписка из реестра зарегистрированных средств массовой информации  
Эл №ФС77-87191 от 27.04 2024

Редактор-корректор: Н.М. Катаева, М.О. Тюлюкова  
Оригинал-макет А.Ю. Одинцовой  
Макет обложки А.Ю. Савельевой

**LITHOSPHERE (Russia) Vol. 25 No. 5**

September–October 2025

ISSN 2500-302X (Online)

Founder

The Federal State Institution of Science  
the Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry  
Russian Academy of Sciences Ural Branch

Registered by the Federal Service for Supervision of Communications,  
Information Technology and Mass Media.  
Extract from the register of registered mass media  
**EI No. FS77-87191** from April 27, 2024

Editor-corrector: N.M. Kataeva, M.O. Tulukova  
Original-layout A.Yu. Odintsova  
Cover layout A.Yu. Savelieva