

УДК 553.311

DOI: 10.18799/24131830/2025/8/4843

Шифр специальности ВАК: 04.00.11

Обзорная статья

Гранаты Рудногорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь): ЛА-ИСП-МС данные

А.С. Целуйко[✉], Н.Р. Аюпова, В.В. Масленников, Д.А. Артемьев

*Институт минералогии Южно-Уральского научного центра минералогии и геоэкологии
Уральского отделения Российской академии наук, Россия, г. Миасс*

[✉]tseluyko@mineralogy.ru

Аннотация. *Объект.* Агрегаты граната слоистых гематит-магнетитовых руд и оруденелых вулканокластитов Рудногорского железорудного месторождения Ангара-Илимского района, Иркутская область. *Цель.* Изучение минералогическо-геохимических особенностей минералов группы граната в различных текстурных типах руд с целью выяснения физико-химических условий их формирования и определения временных соотношений железнакопления и скарнообразования на месторождении. *Методы.* Химический состав минералов группы граната определен с использованием приборов Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act и РЭММА-202М. ИК-спектры гранатов получены с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Spectrum One с микроскопом MultiScop. Микрокарты распределения элементов-примесей в ооиде, концентрации химических элементов в гранате, в том числе редкоземельных элементов, определены методом ЛА-ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700х, оборудованном приставкой для лазерной абляции New Wave Research UP-213. *Результаты.* Гранат слоистых руд обладает выдержанным составом с небольшими колебаниями андрадитового (Adr. 50–65 мол. %) иgrossулярового (Grs. 21–39 мол. %) миналов, суммарного железа FeO* (17,1–21,9 мас. %) и присутствием незначительного количества примесей MgO и TiO₂. Зональные индивиды grossуляр-андрадита в ооидах из оруденелых вулканокластитов характеризуются переменным (17–80 % андрадитового минала) составом: содержание FeO* в них варьирует от 5,8 до 24,8 мас. %. В ооидах встречаются зональные гранаты шорломит-андрадитового ряда с долей моримотоитового (Mgm. 4–15 мол. %) минала, в которых содержания TiO₂ в ядрах возрастает до 15,2 мас. %. По данным ЛА-ИСП-МС анализов в минералах группы граната обеих минеральных ассоциаций фиксируются повышенные количества легких редкоземельных элементов относительно тяжелых и отчетливая европиевая аномалия. Методом ИК-спектроскопии в зернах граната ооидов из оруденелых вулканокластитов установлено присутствие гидроксильных групп. Предполагается, что формирование минералов группы граната происходило при относительно низких или умеренных температурах (≥200–250 °C) из высококонцентрированного флюида. В ооидах оруденелых вулканокластитов и слоистых рудах гранаты нарастают на агрегаты гематита и магнетита и, в свою очередь, замещаются хлоритом и кальцитом, что не противоречит гальмиролитической модели железнакопления с последующим скарнообразованием.

Ключевые слова: андрадит, grossуляр, шорломит, ЛА-ИСП-МС, редкоземельные элементы, магнетитовые руды, Рудногорское месторождение

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-17-00215. Полевые работы проведены по госбюджетной теме Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (№ 122031600292-6). Авторы благодарны геологам Коршуновского и Рудногорского ГОКов, и в особенности Анатолию Ивановичу Агафонову за возможность проведения полевых работ, а также Василию Алексеевичу Котлярову, Ивану Александровичу Блинову и Михаилу Анатольевичу Рассомахину за выполнение СЭМ-анализов. ИК-спектроскопия граната была бы невозможна без участия Светланы Васильевны Лепехи (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург).

Для цитирования: Гранаты Рудногорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь): ЛА-ИСП-МС данные / А.С. Целуйко, Н.Р. Аюпова, В.В. Масленников, Д.А. Артемьев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 8. – С. 186–206. DOI: 10.18799/24131830/2025/8/4843

UDC 553.311

DOI: 10.18799/24131830/2025/8/4843

Review article

Garnets of the Rudnogorskoe iron-oxide deposit (East Siberia): LA-ISP-MS data

A.S. Tseluyko✉, N.R. Ayupova, V.V. Maslennikov, D.A. Artemyev

*Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch,
Russian Academy of Sciences, Miass, Russian Federation*

✉tseluyko@mineralogy.ru

Abstract. Object. Garnet aggregates of layered hematite-magnetite ores and mineralized volcanoclastites of the Rudnogorskoe iron-oxide deposit in the Angaro-Ilimsky district, Irkutskiy region. **Aim.** To study mineralogical and geochemical features of garnets in different textural types of ores related to clarification of physico-chemical conditions of garnets formation and determination of the time of iron accumulation and skarns formation at the deposit. **Methods.** Chemical composition of the minerals of the garnet group was determined using Tescan Vega 3 sbu with the Oxford Instruments X-act and REMMA-202M. Infrared spectroscopy of garnets was performed by Fourier spectrometer Spectrum One with MultiScop microscope. Micro maps of the distribution of trace elements in the ooid, concentrations of chemical elements in the garnet, including rare earth elements, were determined by the LA-ISP-MS method on an Agilent 7700x spectrometer equipped with a New Wave Research UP-213 laser ablation device. **Results.** The garnet of layered ores has a constant composition with a few fluctuations of andradite (Adr. 50–65 mol. %) and grossular (Grs. 21–39 mol. %) end members, total FeO* (17.1–21.9 wt %) and a small amount of MgO and TiO₂. The zonal individuals of grossular-andradite in the ooids of mineralized volcanoclastites are characterized by a variable (17–80% andradite end member) composition: the content of FeO* in them varies from 5.8 to 24.8 wt %. The ooids contain zonal of the garnet grains of the shorlomite-andradite series with a morimotoite end member (Mrm. 4–15 mol. %) and TiO₂ content up to 15.2 wt %. According to LA-ISP-MS data, in the minerals of the garnet group the increased amounts of light rare earth elements relative to heavy and a positive Europium anomaly were recorded. The presence of hydroxyl groups in the garnets of ooids from mineralized volcanoclastites was established by infrared spectroscopy. It is supposed that the formation of minerals of the garnet group occurred at relatively low or moderate temperatures (≥200–250°C) from a highly concentrated fluid. The garnets at the ooids of mineralized volcanoclastites and layered ores were overgrown on aggregates of hematite and magnetite and are replaced by chlorite and calcite, that not contradict halmyrolysis model of iron accumulation and subsequent skarns formation.

Keywords: andradite, grossular, shorlomite, LA-ICP-MS, rare earth elements, magnetite ores, Rudnogorskoe iron-oxide deposit

Acknowledgements: The work was supported by the Russian Science Foundation № 22-17-00215. The authors are grateful to the geologists of the Korshunovsky and Rudnogorsky mining company, and especially Agafonov A.I. for field work; Kotlyarov V.A., Blinov I.A. and Rassomakhin M.A. for performing SEM analyses. IR spectroscopy of the garnet was carried by S.V. Lepekha (the Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg).

For citation: Tseluyko A.S., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Artemyev D.A. Garnets of the Rudnogorskoe iron-oxide deposit (East Siberia): LA-ISP-MS data. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 8, pp. 186–206. DOI: 10.18799/24131830/2025/8/4843

Введение

К группе гранатов относятся островные кубические силикаты с общей формулой $X_3Y_2[Z]_3\phi_{12}$, где $X=(Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Na, Y, U)$, $Y=(Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, V^{3+}, Sc^{3+})$ и $Z=(Si^{4+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{3+})$, соответственно, занимающие додекаэдрическую, октаэдрическую и тетраэдрическую позиции в его структуре, а $\phi=O^{2-}$, OH^- или F^- [1–6]. Благодаря значительному разнообразию химического состава, гранаты присутствуют в виде порообразующих либо акцессорных минералов в различных магматических, метаморфических, метасоматических и оса-

дочных породах и рудах [3, 7–9]. В последние годы считается, что способность гранатов реагировать на любые изменения параметров минералообразующей среды делает их индикаторными для изучения метасоматических процессов [10–12].

Гранатовая минерализация широко проявлена в железорудных месторождениях ангаро-илимского типа Тунгусской синеклизы Восточной Сибири [13–15]. Одним из наиболее известных объектов района является Рудногорское месторождение, где магнетитовые руды отличаются значительным разнообразием текстур. В пределах рудной залежи,

кроме руд с массивными, слоистыми и полосчатыми текстурами, развиты руды с оолитовыми, оолитоподобными, крустификационными, плейчатными, тонкоплитчатыми, брекчиевыми, конгломератовыми и почковидными текстурами [14]. Вместе с тем на Рудногорском месторождении выделены магнезиальные и известковые скарны и скарнированные породы [14, 15]. Во многом остающийся дискуссионным вопрос временных взаимоотношений скарнообразования и рудонакопления [16] некоторые исследователи пытались разрешить через сопоставление текстурно-структурных особенностей оруденелых брекчий и полосчатых (слоистых) железных руд, демонстрирующих пример до- и пострудного скарнирования, соответственно [17]. Обе эти разновидности руд содержат минералы группы граната, являющиеся сквозными для вмещающих пород и магнетитовых руд Рудногорского месторождения. В связи с этим изучение минералогеохимических особенностей минералов группы граната на месторождении в различных текстурных типах руд может быть ключом для понимания особенностей минеральных преобразований в рудообразующих процессах.

Основная геологическая информация

Рудногорское месторождение расположено в пределах Ангаро-Илимского железорудного района (Иркутская область) в южной части Тунгусской синеклизы. Некоторые из исследователей считают, что месторождение локализовано в рифтовом грабене [18], другие на этом участке выделяют сложную систему диагтрем [15, 19] (рис. 1, а, б), заполненную оруденелыми эруптивными и эксплозивными брекчиями и прорывающую вмещающие терригенные, карбонатно-терригенные, карбонатные, карбонатно-соленосные и глинисто-карбонатные породы.

Вулкано тектоническая постройка, к которой приурочено Рудногорское месторождение, содержит крутопадающее пластообразное Главное рудное тело мощностью до 30–40 м, вскрытое в настоящее время карьером. Брекчии, сцементированные магнетитом, кальцитом и хлоритом, содержат многочисленные обломки железных руд, скарнов, терригенно-карбонатных пород и долеритов.

Подобные брекчии ранее определены исследователями как туффизиты [20, 21], фреатоматматические брекчии [22], «конглобрекчии» [19] или глобулированные долериты [15].

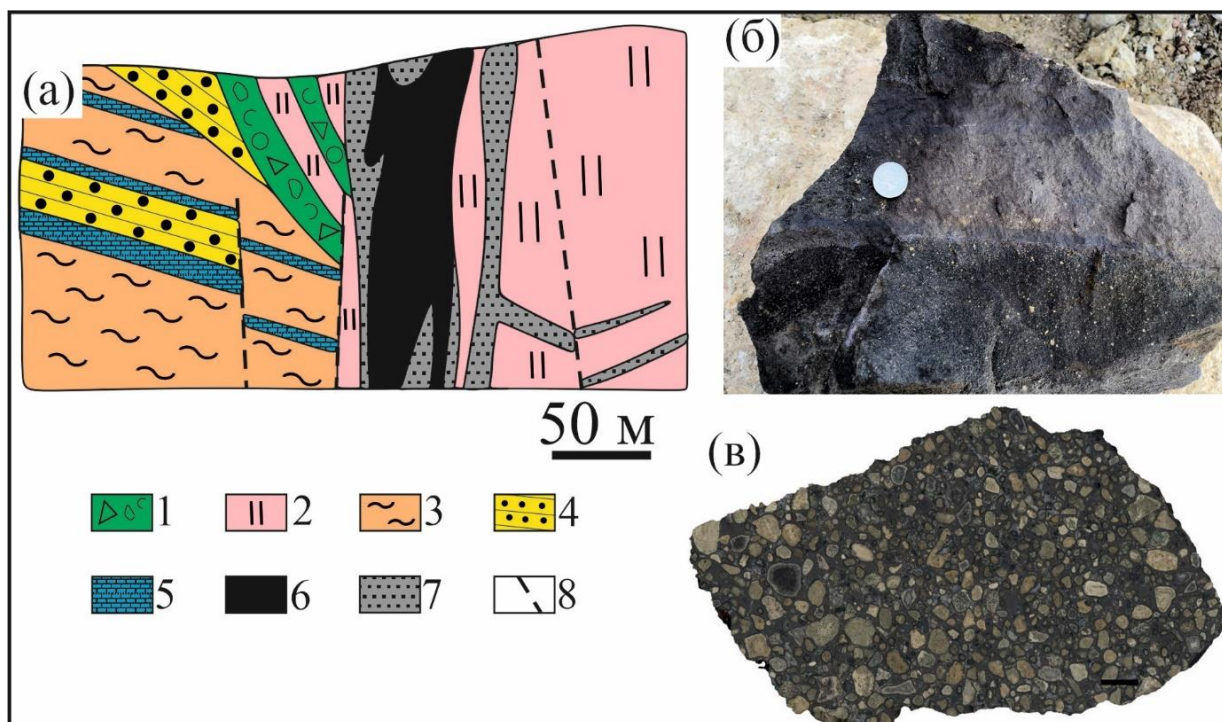


Рис. 1. Схематический разрез Рудногорского месторождения (а) (по [24] с изменениями и упрощениями): 1 – вулканокластиты траппов, 2 – скарны, 3 – алевролиты, 4 – песчаники, 5 – известняки и доломиты, 6, 7 – гематит-магнетитовые руды различных текстурно-структурных типов: 6 – сплошные, 7 – вкрапленные и обломочные, 8 – тектонические границы; б, в) образцы гранатсодержащих руд: в) штупф слоистой гранатсодержащей гематит-магнетитовой руды; г) шлифованный образец оруденелого вулканокластита

Fig. 1. Schematic section of the Rudnogorskoe deposit (a) (modified and simplified after [24]): 1 – volcanoclastites of traps, 2 – skarns, 3 – siltstones, 4 – sandstones, 5 – limestones and dolomites, 6, 7 – hematite-magnetite ores of various textural and structural types: 6 – massive, 7 – impregnated and clastic, 8 – tectonic boundaries; б, в) samples of garnet-containing ores: б) layered garnet-containing hematite-magnetite ore; в) polished sample of mineralized volcanoclastite

Брекчии частично превращены в автореакционные скарны, образовавшиеся без контактового реакционного взаимодействия интрузива с карбонатными породами [23].

Генезис железных руд Рудногогорского месторождения, как и многих других железорудных месторождений скарновой ассоциации, остается дискуссионным. Ранее считалось, что железные руды месторождения являются магматическими [20, 21] или связанными с карбонатитовыми магмами [25], другие исследователи считают их метасоматическими и относят к классическому магнетит-скарновому типу [13]. Пластообразная главная рудная залежь рассматривается как жила выполнения [21] или оруденелый пласт вулканогенно-осадочных пород [18]. Рудное тело согласно залегает среди вулканокластитов и сложено вкрапленными, брекчиевидно-вкрапленными, прожилковыми, оолитовыми, сферолитовыми, крустификационными, слоистыми, почковидными, цементационными и кокардовыми рудами [13, 15].

В рудах установлены минералы железа – магнетит, гематит, мартит, гетит; сульфиды – пирит, халькопирит, марказит, пирротин; нерудные минералы – диопсид, гранаты, кальцит, хлорит, минералы группы эпидота, амфибол (тремолит-актинолит), титанит, форстерит, фассаит, шпинель, галит, флогопит, брусит, ангидрит, гипс, целестин, гидрослюда, серпентин, тальк, пиррофиллит, монтмориллонит, тосудит, каолинит, скаполит, кварц, полевые шпаты, датолит [13, 15, 24].

Проведенные нами полевые работы в карьере Рудногогорского месторождения (2020 г.) выявили признаки осадочного и одновременно придонного метасоматического происхождения руд по смектитам. Это позволило предложить гальмиролитическую модель железонакпления на этом месторождении [26, 27].

В данной статье основное внимание будет уделено анализу взаимоотношений граната с другими минералами, выявлению состава граната, включая количественный анализ микропримесей и оценку их вклада в геохимическую зональность хлорит-гранат-магнетитовых оолитов.

Методы исследования

Исследованные гранаты отобраны из штучных проб слоистых гематит-магнетитовых руд и оруденелых вулканокластических пород в карьере Рудногогорского железорудного месторождения. Аналитические исследования выполнены в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Микроскопические исследования проведены на микроскопе Olympus BX-51. Определение макрокомпонентного состава граната было вы-

полнено методом СЭМ с использованием приборов Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act (аналитики И.А. Блинов и М.А. Рассомахин) и РЭММА-202М (аналитик В.А. Котляров). Пределы обнаружения содержаний химических элементов для всех приборов не превышают 0,2 мас. %. Воспроизводимость определений составляет от 1 до 15 отн. %. Миналы гранатов рассчитаны с помощью стандартных методик [28], а также с использованием электронных таблиц [4]. Инфракрасные спектры (ИК-спектры) гранатов получены с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Spectrum One с микроскопом MultiScop фирмы Perkin Elmer в режиме на отражение и усреднялись по 100 интерферограммам (аналитик С.В. Лепеха, ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН). Размер диафрагмы варьировался от 50 до 30 мкм. Все спектры были пересчитаны методом Крамерса–Кронига.

Элементы-примеси в гранатах, в том числе редкоземельные элементы (РЗЭ), определены методом ЛА-ИСП-МС на масс-спектрометре Agilent 7700х, оборудованном приставкой для лазерной абляции New Wave Research UP-213 (аналитик Д.А. Артемьев). Настройки масс-спектрометра: длина волны лазера – 213 нм, мощность высокочастотного сигнала – 1450 Вт; газ носитель – Ar; скорость потока – 0,90–0,95 л/мин; расход плазмообразующего газа (Ar) – 15 л/мин; расход вспомогательного газа (He) – 0,9 л/мин. Диаметр пучка при работе с гранатом составлял 60–80 мкм. Для удаления приповерхностных загрязнений перед каждым анализом выполнялась предварительная абляция продолжительностью 3 с. В течение первых 30 с регистрировался холостой сигнал без абляции вещества, затем в течение последующих 60 с обрабатывался сигнал от аблированного материала. Между анализами проводилась продувка газом в течение 45–90 с. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по стандарту NIST SRM-612. Для расчета использовались международные референсные материалы SRM NIST-610 и SRM NIST-612. Расчеты ЛА-ИСП-МС анализов проводились в программном комплексе Iolite [29] с применением стандартных подходов, описанных в [30] и использованием в качестве внутреннего стандарта ^{29}Si или нормализацией суммарного сигнала на 100 мас. %. Количество молекулярных оксидных ионов ($^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}$) не превышало 0,3–0,4 %. Соотношение $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ при настройке по NIST SRM-610 было близко 1:1. Микрокарты распределения элементов-примесей получены на том же приборе и путем последовательного линейного прожигания поверхности препарата лазерным пучком диаметром 12–30 мкм со скоростью 10–15 мкм/с, с энергией 3–4 Дж/см² и частотой 7 Гц. С целью проверки данных микрокартирования ооидов в оруденелых вул-

канокластитах выполнены точечные ЛА-ИСП-МС анализы по мелкозернистым хлорит-гранатовым, диопсид-хлоритовым и магнетитовым агрегатам.

Результаты исследования

Взаимоотношения граната с другими минералами

Слоистые руды состоят из тонко-мелкозернистых агрегатов шестоватого или зернистого магнетита различной крупности кристаллов, икряных магнетитовых агрегатов и нерудных слюев, сложенных хлоритом, кальцитом и гранатом (рис. 1, в). В слоистых рудах минералы группы граната образуют агрегаты изометричных и субгедральных, часто анизотропных, зеленоватых и бесцветных зерен размером до 0,1–0,2 мм, в ассоциации с хлоритом и кальцитом между агрегатами магнетита и гематита (рис. 2, а). Реже встречаются обломковидные мелкозернистые агрегаты граната, срastaющиеся с магнетитом и гематитом (рис. 2, б). Индивиды граната зачастую нарастают на глобулярные агрегаты гематита и магнетита (рис. 2, в). Краевые части зерен граната корродированы и частично замещены кальцитом и хлоритом.

«Вулканокластические» отложения визуально напоминают конгломерат с округлыми, сглаженно-угловатыми и угловатыми вулканокластами, ксенорудокластами и ксенолитами пород размером до 15×10 мм темно- и светло-серого, серо-зеленоватого и красноватого оттенков, погруженными в мелкозернистый магнетитовый цемент с примесью хлорита и кальцита (рис. 1, г). Вулканокласты, сложенные агрегатами граната, хлорита, кальцита, диопсида, смектита, апатита и эпидота, обрастают и замещаются каймами магнетита мощностью 1–3 мм с выраженным концентрически-зональным строением, превращаясь в ооиды.

В оруденелых «вулканокластических» отложениях встречаются гранат-хлорит-магнетитовые ооиды и их фрагменты (рис. 2, г). Количество граната в ооидах может варьировать от 10–20 до 60–70 %. По окраске преобладает бесцветный и однородно окрашенный в желтовато-зеленоватые цвета гранат, реже встречаются полихромные и зональные зерна граната с зеленоватой и красновато-буrowатой окраской ядер. Зональное строение зерен граната часто подчеркнуто в образовании внешней каемки, отделенной от индивида мало-мощной зоной хлорита или кальцита. Зональность граната отчетливо проявляется на BSE-изображениях (рис. 2, д). Агрегаты и зерна граната содержат мелкие включения хлорита, титаномагнетита, гематита, магнетита и рутила. Наружная часть гранатового ядра частично замещена хлоритом (рис. 2, е), с которым ассоциируют пластинки диопсида, мелкие призматические кристаллы апатита, клиновидные зерна титанита.

Оболочка ооидов сложена микрослоистыми хлорит-магнетитовыми агрегатами, формирование которых обычно завершается субгедральными кристаллами магнетита, частично замещенными гематитом. Пространство между ооидами заполнено крупнозернистым хлоритом и кальцитом, а также мелкозернистыми агрегатами магнетита и гематита. Для цементирующей массы агрегаты граната, как правило, не характерны.

Химический состав гранатов

Все изученные гранаты принадлежат к гроссуляр-андрадитовому ряду с небольшими долями (до 23 мол. %) пиропового, альмандинового и шорломитового миналов (табл. 1, рис. 3, а).

Гранат слоистых руд обладает выдержанным составом с небольшими колебаниями андрадитового (Adr. 50–65 мол. %) и гроссулярового (Grs. 21–39 мол. %) миналов, суммарного железа FeO* (17,1–21,9 мас. %) и присутствием незначительных примесей MgO (0,5–0,9 мас. %) и TiO₂ (0,5–0,9 мас. %).

Таблица 1. Состав граната гроссуляр-андрадитового ряда слоистых гематит-магнетитовых руд и оруденелых вулканокластитов Рудногорского месторождения

Table 1. Composition of garnet of the grossular-andradite series of layered hematite-magnetite ores and mineralized volcanoclastites of the Rudnogorskoe deposit

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	FeO*	Сумма
Полосчатые руды/Layered ores						
0,67	9,21	37,85	33,17	0,71	17,16	98,77
0,69	9,32	37,94	33,91	0,69	16,15	98,71
0,88	8,92	37,63	33,68	0,83	16,39	98,30
0,74	9,06	38,22	34,39	0,94	15,44	98,79
0,67	9,1	38,15	34,1	0,73	15,76	98,51
Оруденелые вулканокластиты/Mineralized volcanoclastites						
0,26	10,13	37,76	34,67	0,54	14,93	98,29
0,16	15,99	38,75	34,97	0,37	8,77	99,00
-	4,52	36,2	33,58	-	22,35	96,65
0,74	4,85	27,91	32,64	12,59	20,36	99,10
0,85	5,08	28,97	32,51	10,66	20,61	98,70
1,18	7,87	33,77	33,28	5,59	17,36	99,05
Формулы/Formulas						
(Ca _{2,80} Fe ²⁺ _{0,15} Mg _{0,08}) _{3,03} (Fe ³⁺ _{1,10} Al _{0,84} Ti _{0,04}) _{1,98} Si _{2,98} Al _{0,02} O ₁₂						
(Ca _{2,86} Fe ²⁺ _{0,09} Mg _{0,08}) _{3,03} (Fe ³⁺ _{1,08} Al _{0,85} Ti _{0,04}) _{1,97} Si _{2,98} Al _{0,02} O ₁₂						
(Ca _{2,85} Mg _{0,1} Fe ²⁺ _{0,07}) _{3,02} (Fe ³⁺ _{1,13} Al _{0,8} Ti _{0,05}) _{1,98} Si _{2,97} Al _{0,03} O ₁₂						
(Ca _{2,89} Mg _{0,09} Fe ²⁺ _{0,08}) _{3,05} (Fe ³⁺ _{1,05} Al _{0,84} Ti _{0,06}) _{2,05} Si ₃ O ₁₂						
(Ca _{2,88} Fe ²⁺ _{0,09} Mg _{0,08}) _{3,05} (Fe ³⁺ _{1,06} Al _{0,84} Ti _{0,04}) _{2,94} Si ₃ O ₁₂						
(Ca _{2,93} Mg _{0,03} Fe ²⁺ _{0,04}) _{3,00} (Fe ³⁺ _{1,04} Al _{0,92} Ti _{0,03}) _{1,99} Si _{2,98} Al _{0,02} O ₁₂						
(Ca _{2,89} Fe ²⁺ _{0,1} Mg _{0,02}) _{3,01} (Al _{1,44} Fe ³⁺ _{0,53} Ti _{0,02}) _{1,99} Si _{2,99} Al _{0,01} O ₁₂						
(Ca _{2,93} Fe ²⁺ _{0,02}) _{2,95} (Fe ³⁺ _{1,67} Al _{0,38}) _{2,05} Si _{2,95} Al _{0,05} O ₁₂						
(Ca _{2,91} Mg _{0,09}) _{3,00} (Fe ³⁺ _{1,11} Ti _{0,79} Fe ²⁺ _{0,11}) _{2,01} (Si _{2,32} Al _{0,48} Fe ³⁺ _{0,2}) ₃ O ₁₂						
(Ca _{2,89} Mg _{0,11}) _{3,00} (Fe ³⁺ _{1,27} Ti _{0,67} Fe ²⁺ _{0,07}) _{2,01} (Si _{2,41} Al _{0,5} Fe ³⁺ _{0,09}) ₃ O ₁₂						
(Ca _{2,88} Mg _{0,14} Fe ²⁺ _{0,04}) _{3,07} (Fe ³⁺ _{1,13} Al _{0,47} Ti _{0,34}) _{1,94} (Si _{2,72} Al _{0,28}) ₃ O ₁₂						

Примечание. Формульные коэффициенты рассчитаны на 8 катионов по методике, описанной в [31]. Проверк – содержание ниже предела обнаружения.

Note. The formulas are calculated for 8 cations according to the method described in [31]. Dash – the content is below the detection limit.

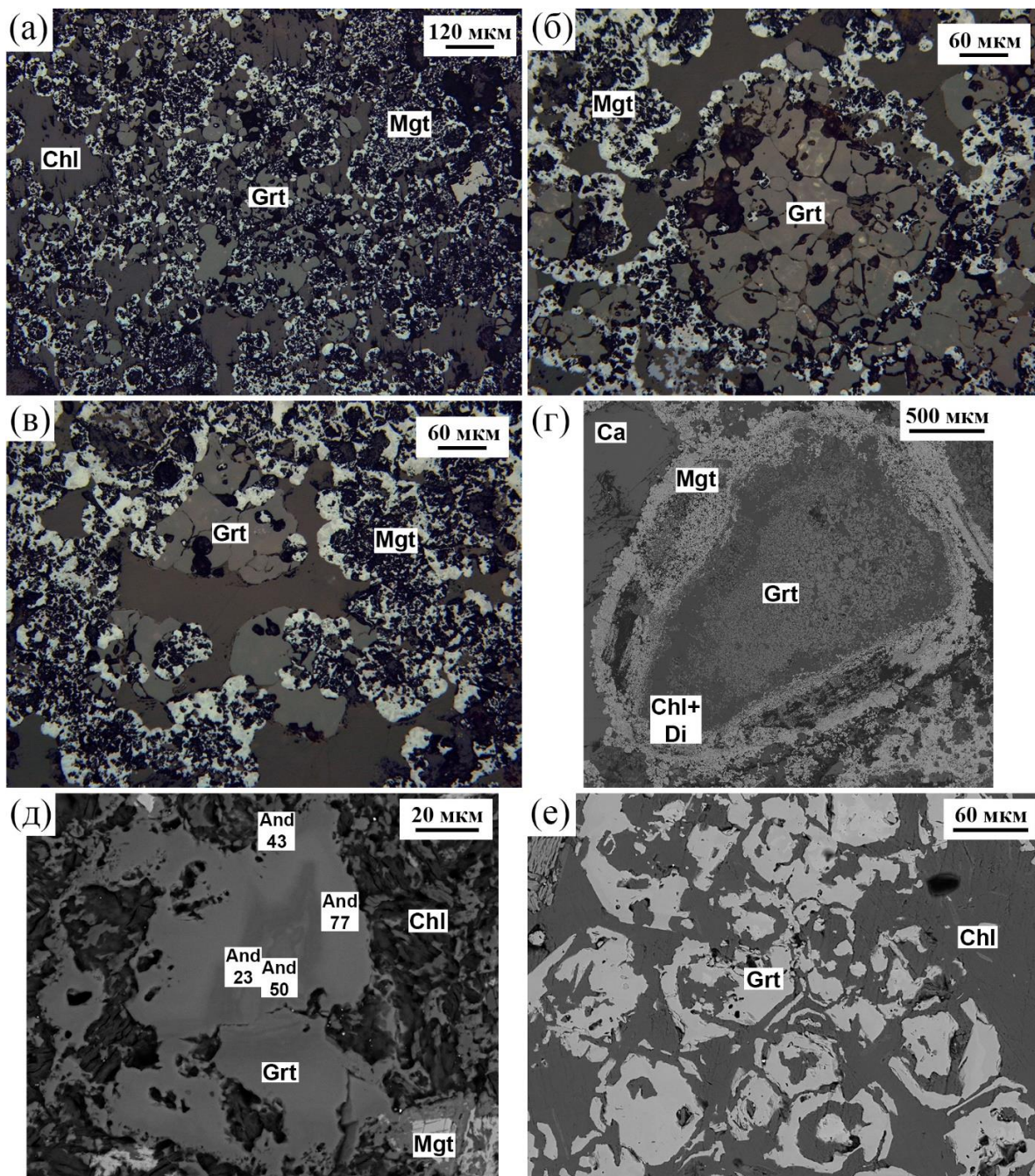


Рис. 2. Минералы группы граната в слоистых гематит-магнетитовых рудах (а–в) и оруденелых вулканокластитах (г–е): а) гематит-магнетитовые глобулы (Mgt) в основной массе гранатсодержащих слоистых руд, пространство между которыми заполнено агрегатами хлорита (Chl) и граната (Grt); б) мелкозернистые агрегаты граната (Grt), окаймленные гематит-магнетитовыми почками (Mgt); в) обрастание глобулей магнетита (Mgt) субгедральными зернами граната (Grt); г) общий вид скарнированного вулканокласта, окруженного каймой магнетита (Mgt) и кальцитовым (Ca) цементом; внутри обломка – агрегаты граната (Grt), хлорита и диопсида (Chl+Di); д) корродированное зональное зерно граната с различными содержаниями андрадитового и гроссуларового миналов, окруженное агрегатами хлорита (Chl) и магнетита (Mgt); е) зерна граната (Grt), корродированные агрегатом хлорита (Chl). Фото: а–в) отраженный свет; г–е) BSE изображение

Fig. 2. Minerals of the garnet group in layered hematite-magnetite ores (a–в) and mineralized volcanoclastites (г–е): а) hematite-magnetite globules (Mgt) in the garnet-containing layered ores, the space between which is filled with chlorite (Chl) and garnet (Grt) aggregates; б) fine-grained garnet aggregates (Grt) overgrown by hematite-magnetite reniform (Mgt); в) magnetite globules (Mgt) overgrown by subhedral grains of garnet (Grt); г) general view of mineralized volcanoclast with rim of magnetite (Mgt) in calcite (Ca) cement; inside the fragment – aggregates of garnet (Grt), chlorite and diopside (Chl+Di); д) corroded zonal garnet grain with different contents of andradite and grossular end members surrounded by chlorite (Chl) and magnetite (Mgt) aggregates; е) garnet grains (Grt) corroded by chlorite (Chl) aggregate. Photo: а–в) reflected light; г–е) BSE images

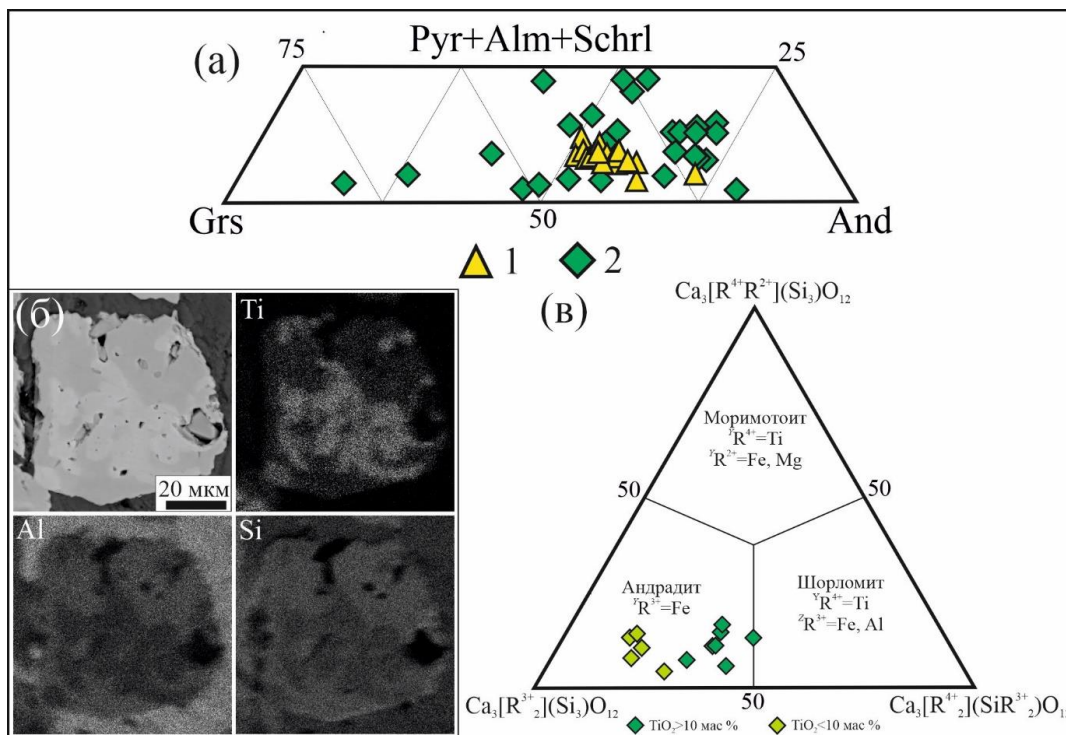


Рис. 3. Состав изученных гранатов Рудногорского месторождения: а) треугольная диаграмма составаgrossуляр(Grs) – андрадит(And) – пироп+альмандин+шорломит (Pyr+Alm+Schrl) слоистых гематит-магнетитовых руд (1) и оруденелых вулканокластитов (2); б) BSE-изображение и карта распределения Ti, Al и Si в зональном зерне Ti-содержащего граната оруденелых вулканокластитов; в) треугольная диаграмма состава гранатов шорломит-андрадитового ряда оруденелых вулканокластитов

Fig. 3. Composition of the garnets of the Rudnogorskoe deposit: a) triangular diagram of the composition of grossular (Grs) – andradite (And) – pyrope+almandine+shorlomite (Pyr+Alm+Schrl) end members at the layered hematite-magnetite ores (1) and mineralized volcanoclastites (2); б) BSE images and map of distribution of the Ti, Al and Si in zonal grain of Ti-containing garnet at mineralized volcanoclastites; в) triangular diagram of the composition of garnets of the shorlomite-andradite end members at mineralized volcanoclastites

Гроссуляр-андрадит в ооидах оруденелых вулканокластитов характеризуется переменным (17–80 % андрадитового минала) составом: содержание FeO* в нем варьирует от 5,8 до 24,8 мас. %, тогда как содержания MgO и TiO₂ достигают 1,5 и 4,8 мас. %, соответственно. Зональные индивиды граната состоят из чередующихся слоев с преобладанием андрадитового и гроссулярового миналов. В отдельных случаях содержания TiO₂ в ядре гранатовых зерен и внешней кайме резко увеличиваются (9,3–15,2 и 1–6,5 мас. %, соответственно). При возрастании содержания TiO₂ в гранате происходит уменьшение содержаний Al₂O₃ и SiO₂ (рис. 3, б). По химическому составу титансодержащие разновидности граната могут быть отнесены к гранатам шорломит-андрадитового ряда с долей моримотоитового (Mrm. 4–15 мол. %) минала (рис. 3, в).

ИК-спектроскопия гранатов

ИК-спектры граната получены по агрегатам гроссуляр-андрадита ядра ооидов оруденелых вулканокластитов (рис. 4). В спектрах граната две полосы поглощения с пиками 855 и 930 см⁻¹ относят-

ся к валентным ассиметричным колебаниям связи Si–O [32]. В высокочастотной области спектра зарегистрированы полосы поглощения в пределах 3700–3000 см⁻¹ с низкой интенсивностью, относящиеся к валентным колебаниям OH-групп [33].

ЛА-ИСП-МС микрокартирование гранатсодержащего ооида

Геохимическая микрокарта получена для ооида, содержащего гранатовую минерализацию, с прилегающей карбонатно-хлорит-магнетитовой оболочкой (участок 1,5×1,5 мм) (рис. 5). Ооид округлой формы состоит из трех минеральных зон с постепенными переходами: (1) ядро, сложенное мелкозернистым агрегатом андрадит-гроссуляра (And. ≈70 мас. %, TiO₂ ≈2 мас. %) и Mg-хлорита с микровключениями апатита, диопсида и рутила; (2) промежуточная зона, состоящая из агрегатов Mg-хлорита, диопсида, титанита; (3) рудная микро-слоистая кайма, которая, начинаясь с тонкой вкрапленности гематита в хлорите, переходит в инкрустационный агрегат магнетита и гематита.

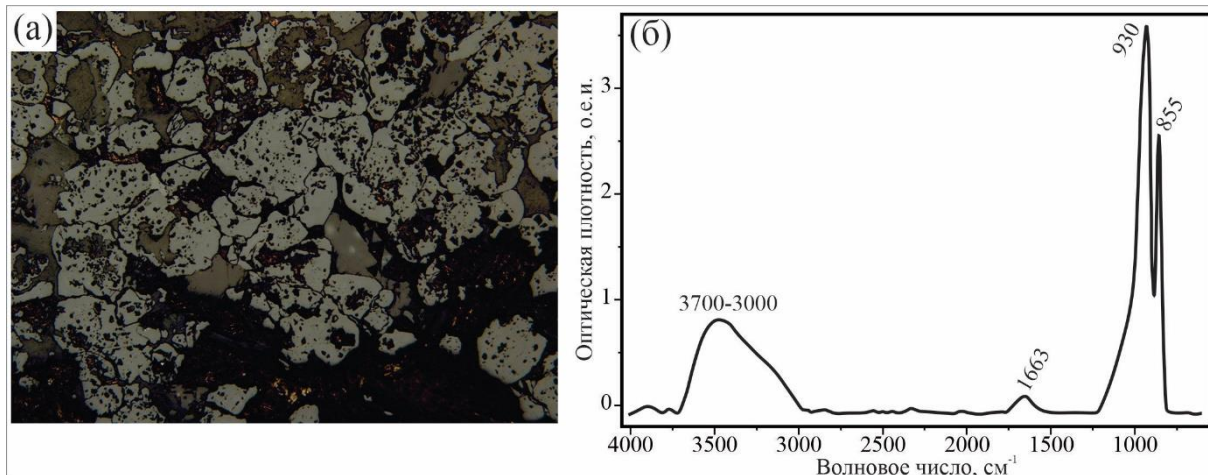


Рис. 4. Проанализированные агрегаты граната (а) и ИК-спектры (б) граната ооида оруденелого вулканокластита Рудногорского месторождения

Fig. 4. Analyzed garnet aggregates (a) and IR spectra (b) of the ooid garnet of mineralized volcanoclastite of the Rudnogorskoe deposit

Хлорит-гранатовое ядро ооида обогащено V, Cr, Ti, Ta, Zr, Hf, Nb и U и РЗЭ за исключением La и Ce (рис. 5). Промежуточная диопсид-хлоритовая зона отчетливо выделяется повышенными содержаниями Li, P, La, Ce и As (рис. 5). В целом, по сравнению с хлорит-гранатовым ядром, в этой зоне наблюдается обеднение большинством элементов-примесей. Области повышенных содержаний высокозарядных и редкоземельных элементов в этой зоне совпадают с выделениями титанита. При приближении к внешней части промежуточной зоны, содержащей тонкую вкрапленность магнетита, наблюдается нарастание интенсивности распределения Co и Ni. Гематит-магнетитовая кайма ооида обогащена Co, Ni, V, W и Cr, а также некоторыми элементами полиметаллической ассоциации (Cu, Zn, Pb и Sb) (рис. 5). Тонкие линзы титанита в гематит-магнетитовом агрегате в этой зоне выделяются повышенными содержаниями Ti, U и РЗЭ, в том числе La и Ce.

Область вокруг ооида характеризуется контрастным распределением примесей, зависящим от проанализированного минерала. Кальцит отражается на геохимической карте в виде области, обогащенной Ca и обедненной всеми прочими химическими элементами. Агрегаты крупнозернистого хлорита характеризуются повышенными содержаниями Si, Mg, Li, V, Ce, а агрегаты магнетита – Co, Ni и Cu. Редкие включения апатита во вмещающей матрице отражаются яркими мелкими пятнами P, As, РЗЭ.

Элементы-примеси в гранатах

Содержания элементов-примесей, входящих в додекаэдрическую (X) и октаэдрическую (Y) позиции, а также количества РЗЭ в гранатах по данным точечных ЛА-ИСП-МС анализов приведены в табл.

2. Распределение химических элементов по содержаниям в проанализированных гранатах выглядит следующим образом: элементы с концентрациями более 1000 г/т – Ti; 100–100 г/т – Na, Mn, V, Zr; 1–100 г/т – Zn, Y, Sc, Cr; 1–10 г/т – Sn. Содержания высокозарядных элементов (high field strength elements – HFSE) (табл. 3) в гранатах находятся в диапазоне 0,1–100 г/т.

Гранат слоистых руд. Характерной особенностью гроссуляр-андрадитовых зерен являются высокие содержания Ti (4587–4958 г/т), Mn (474–1290 г/т), V (460–531 г/т) и повышенные содержания с единичными аномальными значениями Y (78,3–1013 г/т), Zr (53,2–711 г/т), Nb (67,1–119 г/т). Содержания Sc (19,6–54,3 г/т) и U (32,0–39,6 г/т) имеют стабильно повышенные значения. Крайне низкие (<10 г/т) содержания элементов установлены для остальных элементов-примесей (табл. 2, 3).

Суммарное содержание РЗЭ варьирует от 213 до 923 г/т. Хондрит-нормированные [34] спектры распределения РЗЭ показывают незначительное обогащение легкими РЗЭ относительно тяжелых ((Yb_N/La_N=1,55–3,0) и появлением слабой положительной Ce* (1,34–1,50) и ярко выраженной Eu* (2,24–2,87) аномалии (рис. 6, а). Наблюдаются прямые корреляционные зависимости между содержаниями РЗЭ и содержаниями Y (0,99) и Sc (0,86), но при этом отсутствуют между примесями Ti и суммой РЗЭ (рис. 6, б–г).

Гранат ооидов из оруденелых вулканокластитов. Зерна гроссуляр-андрадита в отличие от граната слоистых руд характеризуются появлением в их составе повышенных содержаний Na (150–540 г/т) и Cr (40,1–230 г/т) и возрастанием почти в два раза содержания Ti (9230–27010 г/т), Zn (9,5–35,0 г/т), Li (1,0–26,2 г/т).

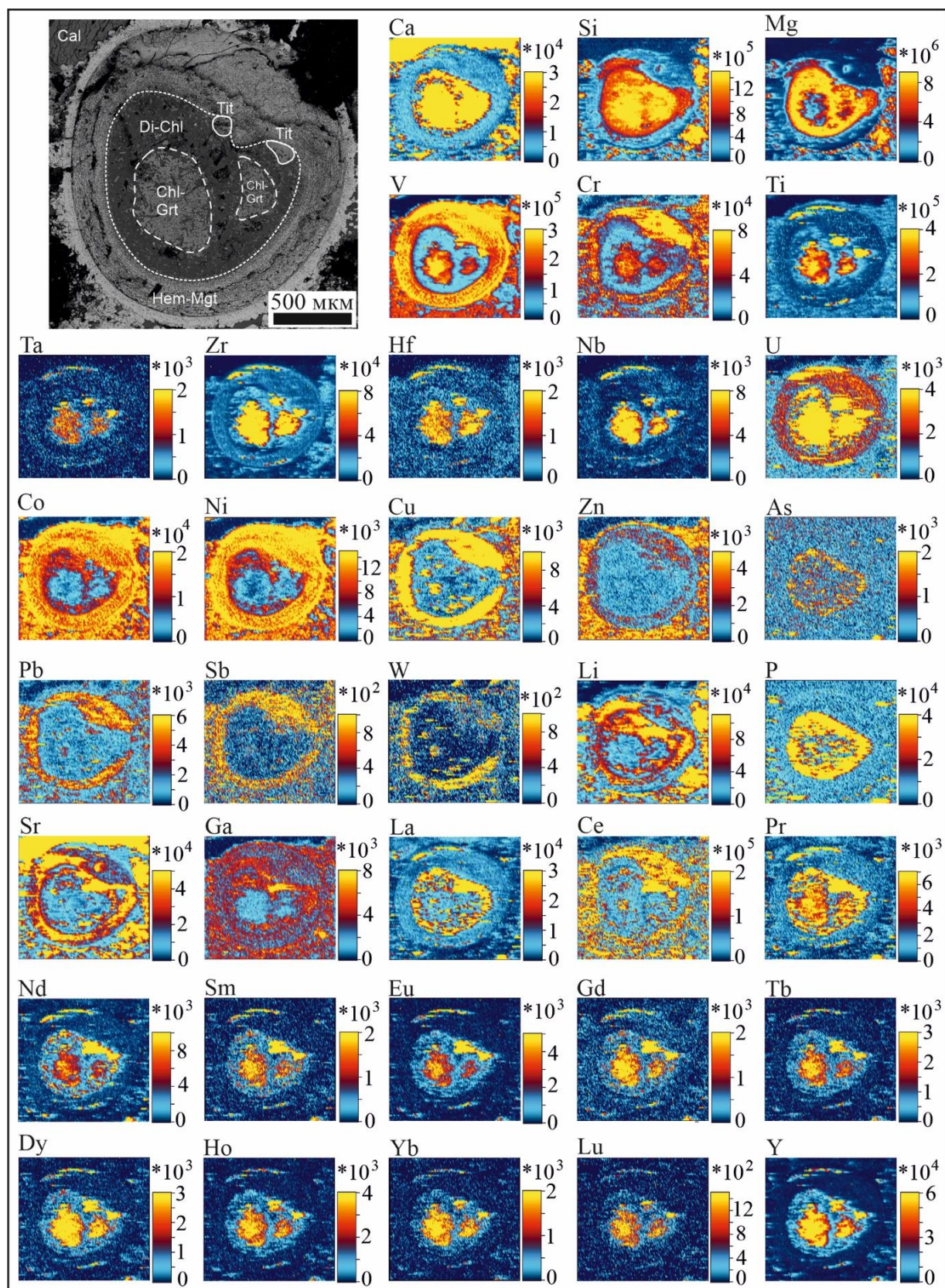


Рис. 5. BSE-изображение и геохимические микрокарты зонального распределения химических элементов, аккумулярованных в ооиде по данным ЛА-ИСП-МС анализа. Цветная шкала отражает интенсивность элемента в секунду (CPS)

Fig. 5. BSE image and geochemical maps of distribution of chemical elements accumulated in the ooid according to LA-ICP-MS data. The color scale reflects the intensity of the counts per second (CPS)

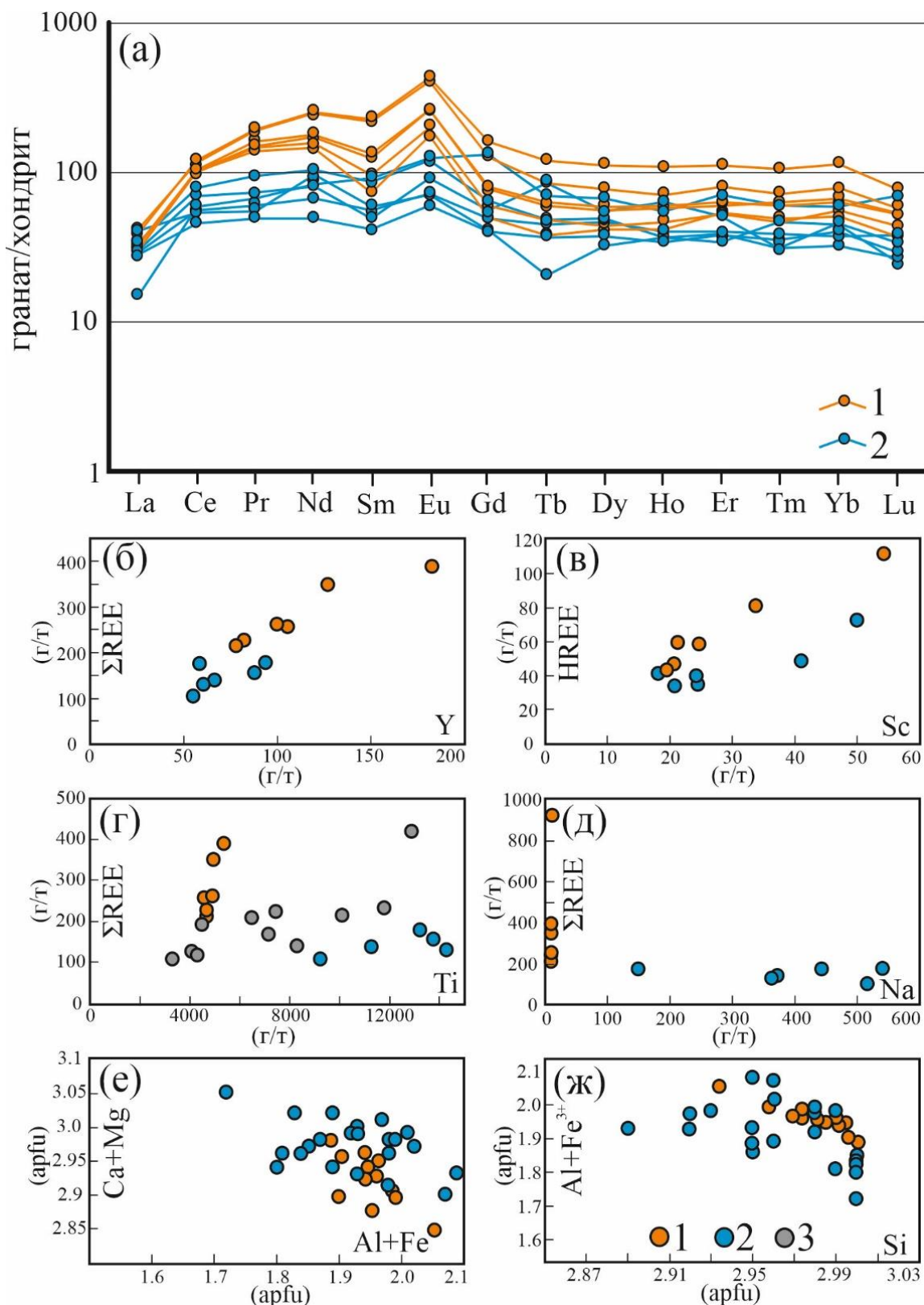


Рис. 6. Хондрит-нормализованные [34] спектры распределения РЗЭ в гранатах (а) и бинарные диаграммы (б–е) содержания основных компонентов и микропримесей в гранатах (1 – слоистые гематит-магнетитовых руды; 2 – ооиды вулканокластитов) и хлорит-гранатовых агрегатах (3) Рудногорского месторождения
Fig. 6. Chondrite-normalized [34] rare earth elements (REE) distribution in garnets (a) and binary diagrams (б–е) of the contents of main and trace elements in garnets (1 – layered hematite-magnetite ores; 2 – ooids in volcanoclastites) and chlorite-garnet aggregates (3) of the Rudnogorskoe deposit

Содержания (г/т) Mn (374–631), Sc (20,8–50,0), V (541–683), Zr (92,3–181) сопоставимы с содержаниями в гранатах слоистых руд. Отмечается уменьшение в содержаниях Y (56,2–94 г/т), U (7,4–18,5 г/т), а также PЗЭ (106–177 г/т). Прямые корреляционные зависимости установлены между содержаниями PЗЭ в гранате с Y (0,90), Sc (0,88) и Ti (0,72) (рис. 6, б, в).

Хондрит-нормированные спектры распределения PЗЭ в гранатах демонстрируют незначительное обеднение тяжелыми PЗЭ ($Yb_N/La_N=0,94-3,9$) относительно легких и слабые положительные Ce^* (1,14–1,85) и Eu^* (1,15–1,72) аномалии (рис. 6, б).

Мелкозернистые хлорит-гранатовые агрегаты ядра ооида отличаются сильно варьирующими содержаниями элементов (г/т): Na (42,5–570), Cr (55–710), Ti (3290–83000), Zn (8,0–130), Li (5,5–264),

Mn (9,5–324), Sc (6,0–68), V (33–1000), Zr (83–840) Y (33,4–232), U (2,6–430) и суммы PЗЭ (106–4781).

Диопсид-хлоритовые агрегаты промежуточной зоны ооида по сравнению с ядром содержат на порядок меньшие количества Ti (200–1790 г/т), Cr (19–87 г/т), Sc (1,5–10,2 г/т), Zr (0,7–83,3 г/т), Nb (0,03–1,1 г/т). Промежуточная зона характеризуется повышенными концентрациями Li (29,7–180 г/т), Na (119–1059 г/т), Co (15,7–36,6 г/т) и Ni (46,6–114 г/т). Повышенные значения суммы легких (225–457 г/т) и тяжелых PЗЭ (8,6–19,6 г/т), а также As (12–66 г/т) в диопсид-хлоритовой зоне связаны с микровключениями апатита (P до 10480–15300 г/т).

Кайма инкrustационного магнетита вокруг вулканокласта ооида содержит повышенные количества элементов-примесей V (372–476 г/т), Co (35–41,6 г/т), Ni (139–160 г/т) по сравнению с его другими зонами.

Таблица 2. Микроэлементный состав граната слоистых руд и оруденелых вулканокластитов по данным ЛА-ИПС-МС анализа (г/т)

Table 2. Microelement composition of garnet of layered ores and mineralized volcanoclastites by LA-ICP-MS data (ppm)

Позиция Position	Элементы Elements	Гранаты слоистых руд Layered ores							Гранаты оруденелых вулканокластитов Mineralized volcanoclastites					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
X	Na	7,9	2,8	2,3	3,2	6,4	2,0	4,5	370	540	150	364	516	444
	Mn	1110	502	519	474	687	1290	501	375	558	534	631	374	903
	Zn	2,7	0,8	1,3	1,2	2,6	8,0	4,5	35	9,5	20	7,0	13,2	17,5
	Y	127	82,3	99,9	78,3	106	183	1013	66,7	88	94	60,4	56,2	58,7
	U	37,5	32,0	34,1	32,0	33,9	39,6	37,8	13,7	13,6	18,5	9,1	7,4	11,1
Y	Ti	4958	4670	4888	4677	4587	5375	4900	11290	13790	13230	14310	9230	27010
	Sc	33,8	20,7	24,6	19,6	21,4	54,3	71,9	20,8	41,4	50,0	24,2	24,5	18,1
	V	492	460	468	447	463	484	531	560	584	683	647	541	790
	Cr	1,5	4,4	3,2	2,4	2,2	7,6	2	230	140	220	40,1	48,1	32,9
	Zr	157	56,1	84,0	53,2	56,4	334	711	132	174	181	116	92,3	156
PЗЭ REE	Sn	3,9	3,8	4,3	3,4	4,2	4,3	5,7	1,7	0,1	1,7	2,4	2,2	2,4
	La	9,7	7,1	7,1	7,8	7,5	9,1	7,77	9,6	7,2	3,6	7,1	6,7	8,2
	Ce	72,2	61,0	63,6	62,2	62,7	73,8	72,5	33,0	42,5	36,5	34,3	28,1	48,3
	Pr	17,3	13,6	14,9	13,0	14,1	18,1	19,2	5,1	6,8	6,3	5,6	4,6	8,9
	Nd	113	71,3	82,6	67,1	78,7	116	151	44	36,9	38	30,8	22,7	47,6
	Sm	32,5	14,3	19,8	10,9	18,4	33,7	73,3	8,8	7,3	13,6	8,3	6,2	12,8
	Eu	23,0	11,4	14,9	9,8	14,8	24,2	40,2	4,0	5,1	7,1	4,1	3,4	6,8
	Gd	25,6	11,9	15,5	9,9	16,1	32,2	108	8,1	11,2	26,1	9,8	7,9	12,8
	Tb	3,1	1,7	2,2	1,4	2,3	4,34	20,1	0,7	3,1	2,5	1,6	1,3	1,7
	Dy	19,2	10,9	13,7	10,2	14,6	27,6	148	8,1	13,4	16,6	11,6	9,2	12,0
	Ho	3,9	2,6	3,2	2,3	3,3	5,9	35,6	2,0	3,4	3,0	2,2	1,9	2,0
	Er	12,9	8,5	9,6	8,5	10,1	17,9	117	5,5	8,2	11,2	6,3	6,1	6,2
	Tm	1,8	1,2	1,6	1,2	1,5	2,6	16,5	1,15	0,77	1,5	0,96	0,88	0,77
	Yb	12,7	9,0	11,0	8,2	10,2	18,6	103	7,3	7,4	9,6	5,9	6,5	5,2
	Lu	1,43	1,07	1,31	0,93	1,28	1,92	11,7	0,62	0,83	1,7	0,94	0,73	0,66
ΣREE		348	225	261	213	255	386	923	138	154	177	130	106	174
Yb_N/La_N		1,92	1,87	2,27	1,55	1,99	3,02	19,6	1,12	1,51	3,93	1,24	1,42	0,94
Eu^*		2,43	2,67	2,59	2,87	2,62	2,24	1,37	1,44	1,72	1,15	1,39	1,47	1,62
Ce^*		1,34	1,50	1,49	1,49	1,48	1,39	1,44	1,14	1,47	1,85	1,32	1,22	1,37

Примечание. X – элементы в додекаэдрической позиции, Y – в октаэдрической позиции граната по данным [2–4]. $Eu^*=Eu_N/(Sm_N*Gd_N)^{1/2}$. $Ce^*=Ce_N/(La_N*Pr_N)^{1/2}$ [1]. Подстрочный индекс «N» обозначает величину, нормализованную на хондрит [34]. Анализы 1–7 – гранат слоистых гематит-магнетитовых руд, 8–13 – гранат оруденелых вулканокластитов

Note. X – elements in dodecahedral position, Y – elements in octahedral position of garnet according to [2–4]. $Eu^*=Eu_N/(Sm_N*Gd_N)^{1/2}$. $Ce^*=Ce_N/(La_N*Pr_N)^{1/2}$ [1]. "N" – value normalized to chondrite [34]. Analyses of 1–7 – garnets of layered hematite-magnetite ores, 8–13 – garnets of mineralized volcanoclastites.

Таблица 3. Содержания некоторых щелочных и высокозарядных элементов в гранате слоистых руд и оруденелых вулканокластитов по данным ЛА-ИСП-МС анализа (г/т)

Table 3. Contents of some alkaline and HFSE in the garnet of layered ores and mineralized volcanoclastites by LA-ISP-MS data (ppm)

Элементы Elements	Гранаты слоистых руд Garnet of layered ores							Гранаты оруденелых вулканокластитов Garnet of mineralized volcanoclastites					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	0,35	0,33	0,34	0,35	0,36	0,99	0,38	11,0	1,0	6,5	26,2	25,8	19,9
Rb	0,13	0,16	0,02	0,06	0,06	0,03	0,11	1,8	0,9	1,15	0,16	0,08	0,04
Sr	6,6	0,38	0,39	51,0	1,86	1,03	0,54	8,8	9,9	10,9	17,4	25,0	13,9
Ba	1,5	0,03	0,04	0,03	1,06	14,0	0,03	1,1	0,7	7,3	0,88	2,5	1,2
Nb	113	71,3	82,6	67,1	78,7	116	118,6	44,0	36,9	38,0	30,8	22,7	47,6
Hf	1,8	0,72	0,83	0,88	0,81	6,86	15,9	0,59	4,7	7,2	2,0	1,9	2,4
Ta	0,96	0,31	0,68	0,38	0,39	1,89	5,4	0,47	0,46	0,78	0,57	0,29	0,6
Th	0,59	0,34	0,48	0,42	0,43	0,63	0,89	0,87	0,87	2,4	1,6	0,9	1,7

Примечание. Анализы 1–7 – слоистые гематит-магнетитовые руды, 8–13 – гранат оруденелых вулканокластитов.
 Note. Analyses 1–7 – layered hematite-magnetite ores, 8–13 – garnet mineralized volcanoclastites.

Таблица 4. Медианные содержания химических элементов в хлорит-гранатовом ядре (Chl-Grt), переходной диопсид-хлоритовой зоне (Di-Chl) и гематит-магнетитовой кайме (Mgt) оруденелого вулканокласта по данным ЛА-ИСП-МС анализа (г/т)

Table 4. Median contents of chemical elements in chlorite-garnet core (Chl-Grt), transition diopside-chlorite zone (Di-Chl) and the hematite-magnetite rim (Mgt) of mineralized volcanoclast by LA-ICP-MS data (ppm)

		P	Li	B	Na	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
Chl-Grt	min	225	5,5	4,3	42,5	6	3290	333	55	9,5	0,75	2,45	3,4	8,0	0,9	0,1
	max	13100	264	320	570	68	83000	1000	710	324	11	35	58	130	50	19
	av	2124	93	48	187	39	18262	509	259	193	5,1	12	24	26,3	10,8	4,9
	med	810	46	13	50	36,9	7470	488	190	194	5	7	23,6	10,7	7,5	1,25
Di-Chl	min	20	29,7	2,0	119	1,5	200	83	19	138	15,7	46,6	0,31	21	1,0	0,11
	max	15300	180	19	1059	10,2	1790	373	87	182	36,6	144	22,4	94	66	1,5
	av	6598	77,3	10,5	346	4,6	690	152	45	159	24,6	80,1	12,1	44	20,2	0,7
	med	5785	64,5	8,9	217	4,5	488	129	43	157,5	21,55	75,2	12,5	43	10,8	0,63
Mgt	min	10	1,2	3,1	83	0,4	168	372	5,0	65,8	35	139	0,3	6,9	0,3	0,13
	max	440	8,5	8,7	275	0,9	967	476	19,1	74,9	41,6	160	7,6	178	12,8	0,65
	av	214	2,26	6,1	133	0,6	258	460	10,2	69,4	36,5	151	2,2	28,4	2,7	0,43
	med	210	2,3	6,4	124	0,5	203	469	9,3	69,5	36	151	2	16,8	2	0,42
		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Ba	Cs	ΣLREE	ΣHREE	Hf	Ta	W	Th	U
Chl-Grt	min	0,2	33,4	83	3,8	0,2	1,3	0,4	0,04	34,1	13,5	0,4	0,03	0,03	0,5	2,6
	max	330	232	840	150	4,2	18	240	9,1	2290	201	19	5,0	7,0	67	430
	av	79,1	79,3	214	30,4	1,4	6,1	27,9	1,2	407	58	5,0	1,0	1,77	11,5	56,4
	med	79,6	52	139	7,25	0,58	4,7	6,1	0,6	86,9	34,4	3,6	0,4	0,7	1,4	9,2
Di-Chl	min	2,5	0,1	0,7	0,03	0,001	0,1	0,5	0,02	5,9	0,16	0,007	0,003	0,01	0,03	0,1
	max	42,6	28,5	83,8	1,1	0,6	2,6	10	1,3	457	19,6	1,8	0,2	0,9	21,8	13,5
	av	20,9	11,4	14,2	0,27	0,16	1,1	4,0	0,4	168	7,1	0,3	0,03	0,13	7,7	4,0
	med	19,8	10,1	4,2	0,10	0,1	1,1	3,7	0,17	128	5,1	0,07	0,01	0,04	5,89	2,5
Mgt	min	6,5	0,04	2,4	0,02	–	–	0,8	0,03	–	–	–	0,004	0,001	–	–
	max	11,8	0,74	13,5	0,3	–	–	3,1	0,77	–	–	–	0,7	0,32	–	–
	av	9,2	0,46	9,5	0,2	–	–	1,6	0,25	–	–	–	0,08	0,08	–	–
	med	9,26	0,44	0,08	0,02	–	–	1,4	0,23	–	–	–	0,04	0,02	–	–

Примечание. Количество анализов по хлорит-гранатовому ядру (Chl-Grt) – 13 шт., переходной диопсид-хлоритовой зоне (Di-Chl) – 12 шт., гематит-магнетитовой кайме (Mgt) – 15 шт. Прочерк – ниже предела обнаружения.
 Note. Number of analyses in chlorite-garnet core (Chl-Grt) – 13, transition diopside-chlorite zone (Di-Chl) – 12, hematite-magnetite rim (Mgt) – 15. Dash – below the detection limit.

Обсуждение результатов

Взаимоотношения граната с магнетитом. При отсутствии контактово-реакционного взаимодействия вмещающих карбонатных пород с траппами или интрузивами на магнетитовых месторождениях Ангаро-Илимского района, и в том числе Рудногорском, выделяются автореакционные скарны [23]. Считается, что формирование

магнетитовых руд было обусловлено гидротермальными растворами, возникшими при взаимодействии остывающей раскристаллизованной магмы с захороненными рассолами [14, 23]. Гранаты, являющиеся одним из главных скарновых минералов на месторождениях Ангаро-Илимского района, проявляют признаки многократной и разновременной кристаллизации [14]. Все выявлен-

ные разновидности граната отнесены кgrossуляр-андрадитовому ряду [14, 15, 23].

В *слоистых рудах* мелкозернистые агрегаты и обломковидные обособления граната, обычно окружены магнетитовой каймой, а в некоторых зернах граната отмечены реликтовые включения магнетита. В *вулканокластах ооидов* широко развиты агрегаты граната, иногда практически полностью заполняющие внутренние части ооидов. В меньшей степени распространены ооиды, в которых заметно замещение реликтового титансодержащего магнетита гранатом в смектит-хлоритовой основной массе. Подобные минеральные ассоциации описаны для слабопреобразованных ксенолитов толеитовых базальтов в вулканокластических породах на Рудногорском месторождении [35].

Зональность граната. Состав изученных гранатов соответствует изоморфным рядам grossуляр-андрадит и андрадит-шорломит с небольшим количеством пиропового, спессартинового и алмандинового мишалов, что характерно для гранатов Ангара-Илимского района [14] и скарновых месторождений в целом [3].

Известно, что гранаты железорудных месторождений зачастую характеризуются осцилляторным зональным строением, отражающим изменения физико-химических условий, состав флюида, скорость роста и др. [36, 37]. Отсутствие зональности в гранате слоистых руд предполагает относительно высокие скорости их роста [38]. Зональное строение граната в ооидах, проявленное в смене окрашенных в буроватые, красноватые и зеленовато-желтые цвета зон, а также различия в химическом составе ядра и каймы, вероятно, отражает относительно низкую скорость протекания метасоматических процессов [39]. Появление изотропных и анизотропных кайм вокруг зерен граната может быть обусловлено вариациями в содержаниях Fe и Al в гранате [3]. Кроме того, выявленные анизотропные свойства гранатов, которые характерны как для слоистых руд, так и для ооидов в вулканокластитах, могут быть объяснены присутствием ОН-группы в тетраэдрической позиции Z [40], что подтверждается полученными ИК-спектрами изученных гранатов.

Химический состав граната. Химический состав граната является надежным доказательством его происхождения [36, 41]. Содержания (мас. %): V до 0,12, Cr 0,01–0,02, Zr 0,01–0,02, в незначительных количествах Ni, Cu и Ga, а также TiO₂ до 17 определены в гранатах месторождений Ангара-Илимского железорудного района [15, 23, 42]. В изученных гранатах слоистых руд отмечаются повышенные содержания Ti, Zr, V, U, ΣРЗЭ, а в гранате ооидов – Ti, V, Na, Li, Sr. Подобные различия могут быть связаны с составом исходного про-

толита или вариациями в составе минералообразующих флюидов. Обогащение титаном гранатов (TiO₂ до 15,2 мас. %) ооидов в оруденелых вулканокластитах, вероятно, происходило в результате замещения титаномагнетита гранатом. С другой стороны, происхождение гранатов, обогащенных TiO₂, в некоторых месторождениях, объясняется разложением титанатов (перовскит, пиррофанит и т. д.) при скарнообразовании [43].

Общепринято, что обогащение тяжелыми РЗЭ по сравнению с легкими, обычно характерное для минералов группы граната метаморфических и магматических пород, не всегда проявлено для гранатов скарновых месторождений [3]. Одно из объяснений этого явления заключается в том, что преобладание андрадитового мишала с большей вероятностью способствует вхождению в структуру граната легких РЗЭ, чем тяжелых [3]. Повышенные концентрации ΣРЗЭ в проанализированных гранатах за исключением La коррелируют с повышенными содержаниями Y, Nb и U, а сумма тяжелых РЗЭ – с Sc и Zr (рис. 6, б, в). Считается, что РЗЭ, Y и U имеют аналогичный механизм вхождения в структуру граната – на место X²⁺ катиона в додекаэдрическую позицию [3, 44]. Примесь Na (150–540 г/т), как считается, играет важную роль в гранате как элемент, способствующий вхождению РЗЭ в структуру граната [3, 44], однако по данным ЛА-ИСП-МС анализов содержания натрия не связаны значимой корреляцией ни с одним из элементов редких земель, ни с суммой РЗЭ (рис. 6, д). Вместо этого отрицательная корреляция между Si⁴⁺ и (Al³⁺+Fe³⁺), а также между (Ca²⁺+Mg²⁺) и (Al³⁺+Fe³⁺) (рис. 6, е, ж) подтверждает YAG-тип (yttrium aluminium garnet Y₃Al₅O₁₂) вхождения РЗЭ в структуру граната, в котором X²⁺ замещается на РЗЭ³⁺, в то время как Z⁴⁺ замещается на (Al³⁺+Fe³⁺) [3]. Повышенные содержания Pr³⁺ и Nd³⁺, ионный радиус которых близок к Ca²⁺, могут быть еще одним свидетельством YAG-типа замещения в изученном гранате [3, 45, 46].

Условия образования граната. Закономерности распределения РЗЭ и других микроэлементов в гранатах могут свидетельствовать о pH и Eh условиях среды минералообразования [47]. Спектры распределения РЗЭ в гранате, нормализованные на хондрит [34], характеризуются незначительным обогащением легкими РЗЭ относительно тяжелых, проявлением отчетливой положительной Eu-аномалии, что может свидетельствовать о кристаллизации этой фазы при относительно низких или умеренных температурах ≥250 °C [3, 36, 48] из флюида с высокой соленостью [49]. Слабая положительная Ce-аномалия в изученных гранатах могла появиться благодаря вовлечению в рудообразование осадочных пород [50], представленных на

месторождении мощными толщами вмещающих терригенных, карбонатно-терригенных, карбонатных и глинисто-карбонатных пород.

Наличие в изученных гранатах ОН-групп, подтвержденное данными ИК-спектроскопии, может свидетельствовать об относительно низких температурах образования гранатов, около 200 °С или даже ниже [51]. Так, например, температура при формировании гидрогранатов в магнетитсодержащих известковых отложениях Индийского океана составляет порядка 170 °С [52]. Известно присутствие низкотемпературного (<200° С) андрадит-гроссуляра в современных слабометаморфизованных базальтах океанического дна и ассоциирующих с ними яшмовидных породах как результат выщелачивания Са из базальтов при взаимодействии их с разогретой морской водой [53].

Другим свидетельством среды минералообразования является концентрация в гранате урана – редокс-чувствительного элемента с разными валентными состояниями U^{4+} и U^{6+} [45, 54]. Значимая положительная корреляция между содержаниями U и ΣREE , особенно отчетливо проявленная для граната слоистых руд, может быть индикатором того, что примесь урана находится вместе с РЗЭ в додекаэдрической позиции X в гранате [44]. Уменьшение fO_2 в гидротермальном флюиде снижает растворимость U в растворе и увеличивает содержания урана в гранате. Это означает, что более высокие содержания U в гранате слоистых руд (32,0–39,6 г/т) по сравнению с его содержанием в гранате ооидов из оруденелых вулканокластитов (7,4–18,5 г/т) могут свидетельствовать о меньших значениях fO_2 в минералообразующем флюиде [36, 55].

В целом интерпретация химического состава гранатов на Рудногорском месторождении подтверждает гипотезу М.М. Пухнаревича о кристаллизации гранатов на железорудных месторождениях ангаро-илимского типа в диапазоне температур в 50–420 °С при участии высококонцентрированных рассолов [14].

Распределение элементов-примесей в ооидах. Повышенные содержания Ti, V, Cr, Sr, Y, Zr, Nb, Hf, Ta и U в хлорит-гранатовом ядре ооида, вероятно, связаны с микровключениями сложных оксидов титана, титанита, и циркона. Резко повышенные содержания фосфора (до 13100 г/т) обусловлены микровключениями апатита, в которых отмечаются повышенные количества Th и РЗЭ. Хотя в хлорит-гранатовых агрегатах обычно фиксируются рядовые содержания суммы РЗЭ (106–232 г/т), микровключения минералов-концентраторов поднимают сумму РЗЭ до 419–4781 г/т. С микровключениями минералов-концентраторов титана и РЗЭ связана отчетливая положительная корреляция содержаний тяжелых РЗЭ и Ti (рис. 6, з). Замещение граната хлоритом,

вероятно, является проявлением поздней наложенной на агрегаты граната относительно низкотемпературной минерализации заключительных этапов скарнового процесса. Обогащение хлорита Li (до 264 г/т в хлорит-гранатовых ядрах), характерное для Рудногорского и ряда других железорудных месторождений Сибирской платформы, по-видимому, является типоморфной особенностью залежей ангаро-илимского типа в целом [14].

Распределение химических элементов в переходной диопсид-хлоритовой зоне отражает с одной стороны наличие микровключений граната, титанита, оксидов титана, циркона, концентрирующих в себе примеси Ti, V, Y, Zr, Nb, Sn, РЗЭ, Hf, Ta, W, Th и U, а с другой стороны – микроэлементный состав агрегатов хлорита, диопсида и апатита, обогащенных примесями P, Co, Ni, V, Ga, As, Li, La, Ce и Th. Рядовые суммы концентраций РЗЭ (11,9–62,3 г/т) в анализах агрегатов хлорита и диопсида значительно уступают ЛА-ИСП-МС анализам, в которых были захвачены микровключения апатита ($\Sigma РЗЭ$ 462–934 г/т). С микровключениями апатита в существенно хлоритовой зоне ооида также связаны повышенные концентрации Y (15,8–28,5 г/т), Th (11,0–21,8 г/т) и As (12,0–66,0 г/т).

Повышенные содержания Mg в магнетите инкрустационной каймы вокруг вулканокласта могут быть обусловлены эмульсионными включениями шпинелидов или захватом лазерным пучком агрегатов хлорита (табл. 4).

Зональное строение вулканокластов в ооидах, редуцирование отдельных зон, различная мощность гематит-магнетитовых кайм свидетельствуют о сложной эволюции скарнового и последующих наложенных процессов минералообразования. Встречающиеся только в редких случаях вулканокласты с ядрами, сложенными из агрегатов смектита, хлорита и гематита, окаймленных агрегатами граната, могут быть реликтами протолита, на который в дальнейшем происходило наложение гранатовой минерализации. В его качестве могут выступать измененные обломки траппов Сибирской платформы, по своей структуре напоминающие преобразованные базальты и содержащие микровключения титаномагнетита, продуктами трансформации которого выступают андрадит-шорломит, титанит, рутил и кричтонит [35]. Наличие гематит-смектитовых ядер и присутствие эпидота, кальцита и минералов группы граната в вулканокластах может указывать на то, что разложение вулканического стекла происходило в ходе низкотемпературных процессов при взаимодействии с морской водой и предшествовало скарнированию [35]. На месторождении в оруденелых вулканокластитах неоднократно описаны деформированные ооиды, что говорит об их нелитифициро-

ванном или размягченном состоянии до начала процессов скарнирования и оруденения [17]. Ассоциация андрадита и диопсида, широко развитая в изученных ооидах, может свидетельствовать об окислительных скарнообразующих флюидах [56, 57]. На скарновую минерализацию вулканокластиков наложены относительно низкотемпературные агрегаты хлорита и кальцита, отложение которых, судя по данным изучения флюидных включений предшественниками [13, 14], происходило из высококонцентрированных флюидов.

Тектурно-структурные особенности слоистых руд, в том числе отличная сохранность тонкоплитчатых и сланцеватых текстур [17], наличие текстур оползания осадка в рудах свидетельствуют о том,

что формирование руд происходило в результате метасоматического замещения вулканогенных или карбонатных пород [18]. При этом можно предположить, что накопление первичных концентраций железа произошло за счет гальмиролиза вулканокластического материала в доскарновую стадию, как это показано на примере слоистых магнетитовых руд месторождений Среднего Урала [58] и Северного Казахстана [59]. Особенности взаимоотношений между гранатом и рудными агрегатами, такие как обрастание магнетита гранатом и захват гранатом включений магнетита, могут быть свидетельствами наложения существенной части гранатовой минерализации на ранее образованные гематит-магнетитовые руды.

Стадии / Минералы Stages / Minerals	Слоистые руды/Layered ores					Оруденелые вулканокластиты/ Mineralized volcanoclastites				
	Доскарновая / Stages before skarn		Скарновая / Skarn		Гипергенная / Supergene	Доскарновая / Stages before skarn		Скарновая / Skarn		Гипергенная / Supergene
	I	II	I	II		I	II	I	II	
Магнетит / Magnetite		■					■	■		
Гематит / Hematite		■					■	■		
Гранат / Garnet			■					■		
Титаномагнетит / Titanomagnetite						■				
Смектит / Smectite						■				■
Хлорит / Chlorite				■		■			■	
Кальцит / Calcite				■					■	
Титанит / Titanite								■		
Диопсид / Diopside								■		
Апатит / Apatite								■		
Эпидот / Epidote								■		
Гетит / Goethite					■					

Рис. 7. Смеха последовательности минералообразования слоистых гематит-магнетитовых руд и оруденелых вулканокластитов

Fig. 7. Paragenetic mineral sequences in layered hematite-magnetite ores and mineralized volcanoclastites

Другой порядок минералообразования, по-видимому, характерен для оруденелых вулканокластитов, где на протолит последовательно накладывалась ранняя смектит-хлоритовая, оксигидроксидная и титановая минерализация, скарновая ассоциация, включающая андрадит-гроссуляр и андрадит-шорломит, агрегаты хлорита и кальцита, замещающие гранат, а завершающим процессом, по-видимому, являлась магнетитизация первичных оксидно-железистых или гематитовых кайм вокруг скарнированных вулканокластов. Стадийный процесс трансформации вулканокластов в полной мере прослеживается в ооидах с гематит-хлорит-смектитовым ядром, хлорит-гранатовой промежуточной зоной и наружной магнетитовой каймой. Предполагаемая схема последовательности минералообразования в слоистых рудах и ооидах оруденелых вулканокластитов представлена на рис. 7.

Заключение

Слоистые гематит-магнетитовые руды характеризуются наличием мелкозернистого гроссуляр-андрадита, нарастающего на агрегаты гематита и магнетита. В гранате содержатся включения гематита и магнетита, а некоторые зерна обрастают анизотропными каймами. В зональных гематит-

магнетитовых ооидах, сформировавшихся по измененным вулканокластам, описаны мелкозернистые агрегаты гроссуляр-андрадита и андрадит-шорломита, ассоциирующие с агрегатами хлорита, титанита, апатита и кальцита. Зерна граната в ооидах оруденелых вулканокластитов отличаются зональным распределением окраски и примесей Al_2O_3 , FeO^* , SiO_2 , TiO_2 , присутствием в составе ОН-групп.

В минералах группы граната обеих минеральных ассоциаций обогащены легкими РЗЭ относительно тяжелых РЗЭ. Геохимические особенности минералов группы граната указывают на то, что образование хлорит-гранатовых ядер ооидов происходило при относительно низких или умеренных температурах ($\geq 200\text{--}250^\circ\text{C}$), предположительно, из высококонцентрированного флюида. Взаимоотношения между агрегатами граната, гематита и магнетита в слоистых рудах указывают на то, что формирование основной массы железных руд предшествовало росту агрегатов граната. В вулканокластах ооидов гранатовая минерализация наложена на смектитизированный и хлоритизированный протолит и, вероятно, формировалась до отложения основной массы железных руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скублов С.Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. – СПб: Наука, 2005. – 147 с.
2. Meagher E.P. Silicate garnets // *Orthosilicates* / Ed. by P.H. Ribbe. – Washington, DC; Mineralogical Society of America, 1982. – Vol. 5. – P. 25–66. DOI: <https://doi.org/10.1515/9781501508622-007>
3. REE in skarn systems: a LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit / M. Gaspar, C. Knaack, L.D. Meinert, R. Moretti // *Geochim Cosmochim Acta*. – 2008. – Vol. 72. – P. 185–205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.033>
4. Locock A.J. An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets // *Computers & Geosciences*. – 2008. – Vol. 34. – P. 1769–1780. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.12.013>
5. Nomenclature of the garnet supergroup / E.S. Grew, A.J. Locock, S.J. Mills, I.O. Galuskina, E.V. Galuskin, U. Halenius // *American Mineralogist*. – 2013. – Vol. 98. – P. 785–811. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2013.4201>
6. Anatomy of garnet from the Nanminghe skarn iron deposit, China: implications for ore genesis / C.-T. Ruan, X.-Y. Yu, S.-G. Su, M. Santosh, L.-J. Qin // *Minerals*. – 2022. – Vol. 12 (7). – P. 845. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12070845>
7. Doyle M.G., Allen R.L. Subsea-floor Replacement in Volcanic-Hosted Massive Sulfide Deposits // *Ore Geology Reviews*. – 2003. – Vol. 23. – P. 183–222. DOI: [10.1016/S0169-1368\(03\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(03)00035-0)
8. Meinert L.D., Dipple G.M., Nicolescu S. World skarn deposits // *Economic Geology*. – 2005. – Vol. 100. – P. 299–336. DOI: [10.5382/AV100.11](https://doi.org/10.5382/AV100.11)
9. Geochemistry and geochronology of multi-generation garnet: new insights on the genesis and fluid evolution of prograde skarn formation / G. Chu, H. Chen, S. Zhang, Y. Zhang, J. Cheng // *Geoscience Frontiers*. – 2023. – Vol. 14 (1). – P. 101495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2022.101495>
10. Garnet trace element geochemistry of Yangla Cu deposit in NW Yunnan, China: Implications for multistage ore-fluid activities in skarn system / S. Xie, L. Yang, W. He, X. Gao // *Ore geology reviews*. – 2022. – Vol. 141. – P. 104662. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104662>
11. Determining multiple fluid pulse and evolution using zoned garnet in Mengya'a skarn Pb-Zn-polymetallic deposit, Tibet / X. Jiang, Y. Ma, Y. Kang, J. Yi, J. Yan, S. Gao, L. Chen, Y. Zheng // *Ore Geology Reviews*. – 2023. – Vol. 163. – P. 105795. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105795>
12. Implications of garnet composition on metallogenic chronology and ore-forming fluid evolution of skarn deposits: a case study of the Kendekeke Fe-polymetallic deposit in East Kunlun / R. Zhang, F. Yuan, Y. Deng, H. Xu, T. Zhou, F. Wang, Z. Wang, Y. Li, J. Han, F. Zhang. // *Ore Geology Reviews*. – 2024. – Vol. 168. – P. 106020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106020>
13. Рудные месторождения СССР / Л.Ф. Борисенко, М.Б. Бородаевская, В.В. Бурков, Т.В. Буткевич, И.М. Варенцов, А.И. Гинзбург, А.А. Глазковский, В.М. Григорьев, И.И. Григорьева, Г.И. Горбунов, Д.И. Горжевский, М.Г. Жариков, Н.П. Заболотная, В.В. Иванов, В.И. Казанский, Г.Р. Кирпаль, Г.А. Крутов, В.А. Кузнецов, К.Ф. Кузнецов, Н.П. Лаверов, Г.П. Луговский, М.П. Материков, Э.Ф. Минцер, В.А. Невский, Н.В. Павлов, Р.В. Панфилов, И.Ф. Пожарский,

- В.Т. Покалов, Н.Н. Попова, Л.В. Разин, В.П. Рахманов, И.С. Рожков, И.З. Самонов, Ф.Я. Сапрыкин, В.И. Смирнов, Г.А. Соколов, Ф.А. Сысоев, В.А. Теняков, Л.Г. Фельдман, И.В. Чирков, А.Д. Щеглов, О.Е. Юшко-Захарова / под ред. В.И. Смирнова. изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Недра, 1978. – Т. 1. – 352 с.
14. Пухнарович М.М. Условия и особенности формирования эндогенных месторождений железа на юге Сибирской платформы. – Иркутск, Изд-во Иркутского университета, 1986. – 336 с.
15. Эволюция рудно-метасоматических процессов в крупных скарновых железорудных месторождениях трапповой формации Сибирской платформы / М.П. Мазуров, С.Н. Гришина, А.Т. Титов, А.В. Шихова // Петрология. – 2018. – Т. 26. – № 3. – С. 265–281.
16. Овчинников Л.Н. Контактково-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала // Труды филиала Горно-геологического института АН СССР. – 1960. – Вып. 39. – 495 с.
17. Жук-Почекутов К.А. Магнетитовые оолиты Рудногорского железорудного месторождения // Геология рудных месторождений. – 1986. – № 4. – С. 72–83.
18. Платформенная магнетитовая формация / Г.С. Момджи, А.Я. Архипенкова, В.Ф. Козлов, В.А. Павлов. – М.: Недра, 1976. – 204 с.
19. Антипов Г.И., Паляничко Б.П. Рудногорское железорудное месторождение. (отчет Рудногорской геолого-разведочной экспедиции за 1949–55 гг.). – Иркутск: Главвостокгеология, 1956. – Т. 1. – 252 с.
20. Фон-Дер-Флаасс Г.С. Туффизиты субщелочных базальтоидов и их роль в формировании железоносных диатрем юга Сибирской платформы // Известия РАН. Серия Геологическая. – 1992. – № 8. – С. 98–112.
21. Фон-Дер-Флаасс Г.С., Пермяков А.А., Спешилев В.М. Рудногорское магнетитовое месторождение – магматизм, структура, рудоносность // Геология рудных месторождений. – 1992. – № 2. – С. 51–67.
22. Соловьев С.Г. Железоокисно-золото-медные и родственные месторождения. – М.: Научный мир, 2011. – 472 с.
23. Вахрушев В.А. Скарново-железорудные месторождения Сибирской платформы // Скарновые месторождения / под ред. Д.С. Коржинский. – М.: Наука, 1985. – С. 186–234.
24. Архипенкова А.Я., Шапошникова Н.Ю. Провести геолого-минералогическое изучение Рудногорского месторождения с оценкой перспектив рудного поля. – М.: ВИМС, 1986. – 258 с.
25. Ультраосновные породы ангаро-илимских железорудных месторождений и их формационные типы / А.Е. Воронцов, А.А. Амиджанов, А.Г. Полозов, И.М. Романенко // Записки Всероссийского Минералогического Общества. – 1998. – Т. 127. – С. 1–15.
26. Масленников В.В. Гальмиролиз и железнакопление // Международная научная горно-геологическая конференция Топорковские чтения-2004. – 2004. – Вып. IV. – С. 33–45.
27. Масленников В.В. Проблемы моделей рудообразования // Металлогения древних и современных океанов-2022. – Миасс, 25–27 апреля 2022. – Миасс, ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 2022. – С. 5–8.
28. Булах А.Г., Золотарев А.А., Крововичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. – СПб: Изд-во С.-Петербургского университета, 2014. – 133 с.
29. Iolite: freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data / C. Paton, J. Hellstrom, B. Paul, J. Woodhead, J. Hergt // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2011. – Vol. 26. – P. 2508–2518. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1JA10172B>
30. Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1996. – Vol. 11. – P. 899–904. DOI: <https://doi.org/10.1039/JA9961100899>
31. Кривовичев В.Г., Гульбин Ю.Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // Записки Российского Минералогического общества. – 2022. – Ч. CLI. – № 1. – С. 114–124.
32. Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю. ИК-спектры гранатов гроссуляр-андрадитового ряда // Записки Всероссийского Минералогического Общества. – 2002. – № 5. – С. 70–75.
33. Физико-химическое изучение титансодержащих гранатов / Л.П. Огородова, Ю.Д. Гриценко, М.Ф. Вигасина, В.С. Русаков, Л.В. Мельчакова, А.Ю. Бычков, Д.А. // Ксенофонов Геохимия. – 2022. – Т. 67. – № 4. – С. 359–375.
34. McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // Chemical Geology. – 1995. – Vol. 120. – P. 223–253. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
35. Шепель Е.В., Аюпова Н.Р., Целуйко А.С. Минеральный состав ксенолитов преобразованных толетитовых базальтов в вулканокластических породах Рудногорского железорудного месторождения, Восточная Сибирь // Литосфера. – 2024. – Т. 24. – № 5. – С. 848–863.
36. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, northern China: In situ LA-ICP-MS evidence / D.G. Zhai, J.J. Liu, H.Y. Zhang, J.P. Wang, L. Su, X.A. Yang, S.H. Wu // Lithos. – 2014. – Vol. 190. – P. 279–291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.12.017>
37. Origin and evolution of oscillatory zoned garnet from Kasva Skarn, Northeast Tafresh, Iran / H. Mirnejad, M. Hasannejad, N. Miller, J. Hassanzadeh, R. Bocchio, S. Modabberi // Canadian Mineralogist. – 2018. – Vol. 56. – P. 15–37. DOI: <https://doi.org/10.3749/canmin.1700039>
38. Jamtveit B., Wogelius R.A., Fraser D.G. Zonation patterns of skarn garnets: records of hydrothermal system evolution // Geology. – 1993. – Vol. 21. – P. 113–116. DOI: [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0113:ZPOSGR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0113:ZPOSGR>2.3.CO;2)
39. Oscillatory zoning in skarn garnet: Implications for tungsten ore exploration / C. Park, W. Choi, H. Kim, M.-H. Park, I.-M. Kang, H.-S. Le, Y. Song // Ore Geology Reviews. – 2017. – Vol. 89. – P. 1006–1018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.003>
40. Rossman G.R., Aines R.D. The hydrous component in garnets: grossular-hydrogrossular // American Mineralogist. – 1991. – Vol. 76. – P. 1153–1164.
41. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons / Y. An, J.-X. Huang, W.L. Griffin, C. Liu, F. Huang // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2017. – Vol. 200. – P. 167–185. DOI: [10.1016/j.gca.2016.11.041](https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.041)

42. The basalt pipes of the Tunguska Basin (Siberia, Russia): high temperature processes and volatile degassing into the end-Permian atmosphere // A.G. Polozov, H.H. Svensen, S. Planke, S.N. Grishina, K.E. Fristad, D.A. Jerram // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. – 2016. – Vol. 441. – P. 51–64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.06.035>
43. Александров С.М., Тронева М.А. Геохимия титана и формы его нахождения в метасоматитах скарновых месторождений // *Геохимия*. – 2003. – № 1. – С. 25–42.
44. Rak Z., Ewing R.C., Becker U. First-principles investigation of $\text{Ca}_3(\text{Ti, Zr, Hf, Sn})_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$ garnet structure for incorporation of actinides // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83 (15). – P. 4400–4408. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.155123>
45. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn an Dubhaich aureole, Skye, Scotland, UK: constraints on processes in a dynamic hydrothermal system / M.P. Smith, P. Henderson, T.E.R. Jeffries, J. Long, C.T. Williams // *Journal of Petrology*. – 2004. – Vol. 45. – P. 457–484. DOI: [10.1093/petrology/egg087](https://doi.org/10.1093/petrology/egg087)
46. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets – comparison with experimental garnet-melt partitioning data / W. van Westrenen, N.L. Allan, J.D. Blundy, J.A. Purton, B.J. Wood // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2000. – Vol. 64 (9). – P. 1629–1639. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00336-7)
47. Garnet U-Pb geochronology and geochemistry reveal deposit types and fluid evolution: An example from the Dongguashan Cu-Au deposit, eastern China / K. Chen, Y.-j. Shao, J.-k. Zhang, H.-j. Tan, Y.-c. Zhang, Z.-f. Liu // *Ore Geology Reviews*. – 2022. – Vol. 145. – P. 104883. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104883>
48. The composition of garnet in garnet-rich rocks in the southern Proterozoic Curnamona Province, Australia: an indicator of the premetamorphic physicochemical conditions of formation / A. Heimann, P.G. Spry, G.S. Teale, C.H. Connor, N.J. Pearson // *Mineralium Petrology*. – 2011. – Vol. 101. – P. 49–74. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00710-010-0130-x>
49. In situ LA-ICP-MS study of garnets in the Makeng Fe skarn deposit, eastern China: Fluctuating fluid flow, ore-forming conditions and implication for mineral exploration / Y.-L. Yang, P. Ni, Q. Wang, J.-Y. Wang, X.-L. Zhang // *Ore Geology Reviews*. – 2020. – Vol. 126. – P. 103725. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103725>
50. Ce anomaly in minerals of eclogite and garnet pyroxenite from Dabie-Sulu ultrahigh pressure metamorphic belt: tacking subducted sediment formed under oxidizing conditions / L. Yan, G. Shan, Y. Honglin, X. Liu, D. Gunther, J. Zhenmin, S. Min // *Science in China Series D: Earth Sciences*. – 2004. – Vol. 47. – № 1. – P. 920–930. DOI: <https://doi.org/10.1360/03yd0109>
51. Shoji T. Role of temperature and CO_2 pressure in the formation of skarn and its bearing on mineralization // *Economic Geology*. – 1975. – Vol. 70. – P. 739–749. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.70.4.739>
52. Low-temperature metasomatic garnets in marine sediments / A.J. Easton, D. Hamilton, D.R.C. Kempe, S.M.F. Sheppard, S.O. Agrell // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1977. – Vol. 286. – P. 253–271. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.1977.0116>
53. Formation of jasper and andradite during low-temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa / J. Gutzmer, A. Pack, V. Lüders, J.J. Wilkinson, N.J. Beukes, H.S. Van Nierkerk // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2001. – Vol. 142. – P. 27–42. DOI: <https://doi.org/10.1007/s004100100270>
54. LA-ICP-MS trace element geochemistry of garnets: Constraints on hydrothermal fluid evolution and genesis of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, eastern China / Y. Zhang, Y.J. Shao, C.D. Wu, H.Y. Chen // *Ore Geology Reviews*. – 2017. – Vol. 86. – P. 426–439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.03.005>
55. Gem-grade garnet with metamorphic origin in the Tiemurt orogenic-type deposit, Chinese Altay orogen: texture, chemistry, and physicochemical condition / Z. Hu, Yi. Zheng, P. Yu, Y. Wu, C. Wang // *Frontiers in Earth Science*. – 2021. – Vol. 9. – P. 499. DOI: [10.3389/feart.2021.683312](https://doi.org/10.3389/feart.2021.683312)
56. Einaudi M.T., Burt D.M. A special issue devoted to skarn deposits – introduction, terminology, classification and composition of skarn deposits // *Economic Geology*. – 1982. – Vol. 77 (4). – P. 745–754. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.4.745>
57. Chemical compositions of garnet and clinopyroxene and their genetic significances in Yemaquan skarn-iron-copper-zinc deposit, Qimantagh, eastern Kunlun / P. Zuo, X. Liu, J. Hao, Y. Wang, R. Zhao, S. Ge // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2015. – Vol. 158. – P. 143–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2015.07.011>
58. Строение магнетитовых залежей Естюнинского железорудного месторождения на Среднем Урале / В.Ф. Рудницкий, К.Б. Алешин, А.Ж. Кузнецов, В.С. Иванченко // *Геология рудных месторождений*. – 2013. – Т. 5. – № 6. – С. 546–562.
59. The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints / N.R. Ayupova, K.A. Novoselov, V.V. Maslennikov, I.Yu. Melekestseva, S.P. Hollis, D.A. Artemyev, S.G. Tessalina // *Mineralium Deposita*. – 2021. – Vol. 56. – P. 103–123. DOI: [10.1007/s00126-020-00994-6](https://doi.org/10.1007/s00126-020-00994-6)

Информация об авторах

Александр Сергеевич Целуйко, младший научный сотрудник, Институт минералогии Южно-Уральского научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской Академии Наук, Россия, 456317, г. Миасс, тер. Ильменский заповедник. tseloyko@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4524-0337>

Нурия Радитовна Аюпова, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт минералогии Южно-Уральского научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской Академии Наук, Россия, 456317, г. Миасс, тер. Ильменский заповедник. ayupova@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0792-1876>

Валерий Владимирович Масленников, член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт минералогии Южно-Уральского научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской Академии Наук, Россия, 456317, г. Миасс, тер. Ильменский заповедник. mas@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1999-2324>

Дмитрий Александрович Артемьев, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт минералогии Южно-Уральского научного центра минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской Академии Наук, Россия, 456317, г. Миасс, тер. Ильменский заповедник. artemyev@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1813-8932>

Поступила в редакцию: 29.09.2024

Поступила после рецензирования: 10.11.2024

Принята к публикации: 30.06.2025

REFERENCES

1. Skublov S.G. *Geochemistry of rare earth elements in rock-forming metamorphic minerals*. St. Petersburg, Nauka Publ., 2005. 147 p. (In Russ.)
2. Meagher E.P. Silicate garnets. *Orthosilicates*. Ed. by P.H. Ribbe. Washington, DC, Mineralogical Society of America, 1982. Vol. 5. pp. 25–66. DOI: <https://doi.org/10.1515/9781501508622-007>
3. Gaspar M., Knaack C., Meinert L.D., Moretti R. REE in skarn systems: a LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochim Cosmochim Acta*, 2008, vol. 72, pp. 185–205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.09.033>
4. Locock A.J. An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Computers & Geosciences*, 2008, vol. 34, pp. 1769–1780. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.12.013>
5. Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskin I.O., Galuskin E.V., Halenius U. Nomenclature of the garnet supergroup. *American Mineralogist*, 2013, vol. 98, pp. 785–811. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2013.4201>
6. Ruan C.-T., Yu X.-Y., Su S.-G., Santosh M., Qin L.-J. Anatomy of garnet from the Nanminghe skarn iron deposit, China: implications for ore genesis. *Minerals*, 2022, vol. 12 (7), pp. 845. DOI: <https://doi.org/10.3390/min12070845>
7. Doyle M.G., Allen R.L. Subsea-floor replacement in volcanic-hosted massive sulfide deposits. *Ore Geology Reviews*, 2003, vol. 23, pp. 183–222. DOI: [10.1016/S0169-1368\(03\)00035-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(03)00035-0)
8. Meinert L.D., Dipple G.M., Nicolescu S. World skarn deposits. *Economic Geology*, 2005, vol. 100, pp. 299–336. DOI: [10.5382/AV100.11](https://doi.org/10.5382/AV100.11)
9. Chu G., Chen H., Zhang S., Zhang Y., Cheng J. Geochemistry and geochronology of multi-generation garnet: New insights on the genesis and fluid evolution of prograde skarn formation. *Geoscience Frontiers*, 2023, vol. 14 (1), pp. 101495. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2022.101495>
10. Xie S., Yang L., He W., Gao X. Garnet trace element geochemistry of Yangla Cu deposit in NW Yunnan, China: Implications for multistage ore-fluid activities in skarn system. *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 141, pp. 104662. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104662>
11. Jiang X., Ma Y., Kang Y., Yi J., Yan J., Gao S., Chen L., Zheng Y. Determining multiple fluid pulse and evolution using zoned garnet in Mengya'a skarn Pb-Zn-polymetallic deposit, Tibet. *Ore Geology Reviews*, 2023, vol. 163, pp. 105795. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105795>
12. Zhang R., Yuan F., Deng Y., Xu H., Zhou T., Wang F., Wang Z., Li Y., Han J., Zhang F. Implications of garnet composition on metallogenic chronology and ore-forming fluid evolution of skarn deposits: a case study of the Kendekeke Fe-polymetallic deposit in East Kunlun. *Ore Geology Reviews*, 2024, vol. 168, pp. 106020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106020>
13. Borisenko L.F., Borodayevskaya M.B., Burkov V.V., Butkiewicz T.V., Varentsov I.M., Ginsburg A.I., Glazkovskiy A.A., Grigoryev V.M., Grigoryeva I.I., Gorbunov G.I., Gorzhevsky D.I., Zharikov M.G., Sick N.P., Ivanov V.V., Kazansky V.I., Kirpal G.R., Krutov G.A., Kuznetsov V.A., Kuznetsov K.F., Laverov N.P., Lugovsky G.P., Materkov M.P., Minzer E.F., Nevsky V.A., Pavlov N.V., Panfilov R.V., Pozhsky I.F., Pokalov V.T., Popova N.N., Razin L.V., Rakhmanov V.P., Rozhkov I.S., Samonov I.Z., Saprukin F.Ja., Smirnov V.I., Sokolov G.A., Sysoev F.A., Tenyakov V.A., Feldman L.G., Chirkov I.V., Shteglov A.D., Yushko-Zakharova O.E. *Ore deposits of the USSR*. Ed. V.I. Smirnov. Moscow, Nedra Publ., 1978. Iss. 1, 352 p. (In Russ.)
14. Pukhnarevich M.M. *Conditions and features of formation of endogenous iron deposits in south of the Siberian platform*. Irkutsk, Irkutsk University Press, 1986. 336 p. (In Russ.)
15. Mazurov M.P., Grishina S.N., Titov A.T., Shikhova A.V. Evolution of ore-forming metasomatic processes at large skarn iron deposits related to the traps of the Siberian platform. *Petrology*, 2018, vol. 26, no. 3, pp. 265–281. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.1134/S0869591118030049>
16. Ovchinnikov L.N. Metasomatic deposits of the Middle and Northern Urals. *Proceedings of the branch of the Mining and Geological Institute of the USSR AS*, 1960, Iss. 39, 495 p. (In Russ.)
17. Zhuk-Pochekutov K.A. Magnetite oolites of the Rudnogorsk iron deposit. *Geology of Ore Deposits*, 1986, no. 4, pp. 72–83. (In Russ.)
18. Momdzhi G.S., Arkhipenkova A.Ya., Kozlov V.F., Pavlov V.A. *Platform magnetite formation*. Moscow, Nedra Publ., 1976. 204 p. (In Russ.)
19. Antipov G.I., Polyanchko B.P. *Rudnogorsk iron deposit (report of the Rudnogorsk geological exploration expedition for 1949-55)*. Irkutsk, Glavvostokgeologiya Publ., 1956. Vol. 1, 252 p. (In Russ.)
20. Von Der Flaass G.S. Tuffizites of subalkaline basaltoids and their role in the formation of iron-bearing diatremes of south of the Siberian platform. *Bulletin of RAS. Geological series*, 1992, no. 8, pp. 98–112. (In Russ.)
21. Von Der Flaass G.S., Permyakov A.A., Speshilov V.M. Rudnogorsk magnetite deposit – magmatism, structure, ore. *Geology of Ore Deposits*, 1992, no. 2, pp. 51–67. (In Russ.)
22. Solovyov S.G. *Iron oxide-gold-copper and related deposits*. Moscow, Nauchny mir Publ., 2011. 472 p. (In Russ.)
23. Vakhrushev V.A. Skarn iron ore deposits of the Siberian platform. *Skarn deposits*. Ed. by D.S. Korzhinsky. Moscow, Nauka Publ., 1985. pp. 186–234. (In Russ.)
24. Arkhipenkova A.Ya., Shaposhnikova N.Yu. *Geological and mineralogical study of the Rudnogorskoe deposit with estimation of the prospects of the ore field*. Moscow, VIMS Publ., 1986. 258 p. (In Russ.)
25. Vorontsov A.E., Aminyanov A.A., Polozov A.G., Romanenko I.M. Ultrabasic rocks of Angara-Ilim iron ore deposits and their formation types. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 1998, vol. 127, pp. 1–15. (In Russ.)

26. Maslennikov V.V. Galmyrolysis and iron accumulation. *Toporkovskie readings-2004. International scientific mining and geological conference*. Kazakhstan, Rudniy, 2004. pp. 33–45. (In Russ.)
27. Maslennikov V.V. Problems of ore formation models. *Metallogeny of ancient and modern oceans-2022*. Miass, April 25–27, 2022. Miass, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS Publ., 2022. pp. 5–8. (In Russ.)
28. Bulakh A.G., Zolotarev A.A., Krovovichev V.G. *Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals*. St. Petersburg, St. Petersburg University Press, 2014. 133 p. (In Russ.)
29. Paton C., Hellstrom J., Paul B., Woodhead J., Hergt J. Iolite: freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, vol. 26, pp. 2508–2518. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1JA10172B>
30. Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, vol. 11, pp. 899–904. DOI: <https://doi.org/10.1039/JA9961100899>
31. Krivovichev V.G., Gulbin Y.L. Recommendations for the calculation and presentation of mineral formulas according to chemical analysis data. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 2022, vol. CLI, no. 1, pp. 114–124. (In Russ.)
32. Kurazhkovskaya V.S., Borovikova E.Yu. IR spectra of garnets of the grossular-andradite series. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*, 2002, no. 5, pp. 70–75. (In Russ.)
33. Ogorodova L.P., Gritsenko Yu.D., Vigasina M.F., Rusakov V.S., Melchakova L.V., Bychkov A.Yu., Ksenofontov D.A. Physico-chemical study of titanium-containing garnets. *Geochemistry*, 2022, vol. 67, no. 4, pp. 359–375. (In Russ.)
34. McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 1995, vol. 120, pp. 223–253. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)
35. Shepel E.V., Ayupova N.R., Tseluyko A.S. Mineral composition of xenoliths of transformed tholeiitic basalts in volcanoclastic rocks of the Rudnogorsk iron deposit, Eastern Siberia. *Lithosphere (Russia)*, 2024, vol. 24, no. 5, pp. 848–863. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-848-863>
36. Zhai D.G., Liu J.J., Zhang H.Y., Wang J.P., Su L., Yang X.A., Wu S.H. Origin of oscillatory zoned garnets from the Xieertala Fe-Zn skarn deposit, northern China: In situ LA-ICP-MS evidence. *Lithos*, 2014, vol. 190, pp. 279–291. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2013.12.017>
37. Mirnejad H., Hasannejad M., Miller N., Hassanzadeh J., Bocchio R., Modabberi S. Origin and evolution of oscillatory zoned garnet from Kasva Skarn, Northeast Tafresh, Iran. *Canadian Mineralogist*, 2018, vol. 56, pp. 15–37. DOI: <https://doi.org/10.3749/canmin.1700039>
38. Jamtveit B., Wogelius R.A., Fraser D.G. Zonation patterns of skarn garnets: records of hydrothermal system evolution. *Geology*, 1993, vol. 21, pp. 113–116. DOI: [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0113:ZPOSGR>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0113:ZPOSGR>2.3.CO;2)
39. Park C., Choi W., Kim H., Park M.-H., Kang I.-M., Le H.-S., Song Y. Oscillatory zoning in skarn garnet: Implications for tungsten ore exploration. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 89, pp. 1006–1018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.08.003>
40. Rossman G.R., Aines R.D. The hydrous component in garnets: grossular–hydrogrossular. *American Mineralogist*, 1991, vol. 76, pp. 1153–1164.
41. An Y., Huang J.-X., Griffin W.L., Liu C., Huang F. Isotopic composition of Mg and Fe in garnet peridotites from the Kaapvaal and Siberian cratons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, vol. 200, pp. 167–185. DOI: [10.1016/j.gca.2016.11.041](https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.041)
42. Polozov A.G., Svensen H.H., Planke S., Grishina S.N., Fristad K.E., Jerram D.A. The basalt pipes of the Tunguska Basin (Siberia, Russia): high temperature processes and volatile degassing into the end-Permian atmosphere. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2016, vol. 441, pp. 51–64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.06.035>
43. Alexandrov S.M., Troneva M.A. Geochemistry of titanium and the forms of its location in metasomatites of skarn deposits. *Geochemistry*, 2003, no. 1, pp. 25–42. (In Russ.)
44. Rak Z., Ewing R.C., Becker U. First-principles investigation of $\text{Ca}_3(\text{Ti, Zr, Hf, Sn})_2\text{Fe}_2\text{SiO}_{12}$ garnet structure for incorporation of actinides. *Physical Review B*, 2011, vol. 83 (15), pp. 4400–4408. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.155123>
45. Smith M.P., Henderson P., Jeffries T.E.R., Long J., Williams C.T. The rare earth elements and uranium in garnets from the Beinn an Dubhaich aureole, Skye, Scotland, UK: constraints on processes in a dynamic hydrothermal system. *Journal of Petrology*, 2004, vol. 45, pp. 457–484. DOI: [10.1093/petrology/egg087](https://doi.org/10.1093/petrology/egg087)
46. Westrenen van W., Allan N.L., Blundy J.D., Purton J.A., Wood B.J. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets – comparison with experimental garnet-melt partitioning data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, vol. 64 (9), pp. 1629–1639. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00336-7)
47. Chen K., Shao Y.-j., Zhang J.-k., Tan H.-j., Zhang Y.-c., Liu Z.-f. Garnet U-Pb geochronology and geochemistry reveal deposit types and fluid evolution: an example from the Dongguashan Cu-Au deposit, eastern China. *Ore Geology Reviews*, 2022, vol. 145, pp. 104883. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104883>
48. Heimann A., Spry P.G., Teale G.S., Connor C.H., Pearson N.J. The composition of garnet in garnet-rich rocks in the southern Proterozoic Curnamona Province, Australia: an indicator of the premetamorphic physicochemical conditions of formation. *Mineralium Petrology*, 2011, vol. 101, pp. 49–74. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00710-010-0130-x>
49. Yang Y.-L., Ni P., Wang Q., Wang J.-Y., Zhang X.-L. In situ LA-ICP-MS study of garnets in the Makeng Fe skarn deposit, eastern China: fluctuating fluid flow, ore-forming conditions and implication for mineral exploration. *Ore Geology Reviews*, 2020, vol. 126, pp. 103725. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103725>
50. Yan L., Shan G., Honglin Y., Xiaomin L., Gunther D., Zhenmin J., Min S. Ce anomaly in minerals of eclogite and garnet pyroxenite from Dabie-Sulu ultrahigh pressure metamorphic belt: Tacking subducted sediment formed under oxidizing conditions. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2004, vol. 47, no. 1, pp. 920–930. DOI: <https://doi.org/10.1360/03yd0109>
51. Shoji T. Role of temperature and CO_2 pressure in the formation of skarn and its bearing on mineralization. *Economic Geology*, 1975, vol. 70, pp. 739–749. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.70.4.739>
52. Easton A.J., Hamilton D., Kempe D.R.C., Sheppard S.M.F., Agrell S.O. Low-temperature metasomatic garnets in marine sediments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1977, vol. 286, pp. 253–271. DOI: <https://doi.org/10.1098/rsta.1977.0116>

53. Gutzmer J., Pack A., Lüders V., Wilkinson J.J., Beukes N.J., Van Niekerk H.S. Formation of jasper and andradite during low-temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2001, vol. 142, pp. 27–42. DOI: <https://doi.org/10.1007/s004100100270>
54. Zhang Y., Shao Y.J., Wu C.D., Chen H.Y. LA-ICP-MS trace element geochemistry of garnets: Constraints on hydrothermal fluid evolution and genesis of the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, eastern China. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 86, pp. 426–439. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.03.005>
55. Hu Z., Zheng Yi., Yu P., Wu Y., Wang C. Gem-grade garnet with metamorphic origin in the Tiemurt orogenic-type deposit, Chinese Altay orogen: texture, chemistry, and physicochemical condition. *Frontiers in Earth Science*, 2021, vol. 9, pp. 499. DOI: [10.3389/feart.2021.683312](https://doi.org/10.3389/feart.2021.683312)
56. Einaudi M.T., Burt D.M. A special issue devoted to skarn deposits – introduction, terminology, classification and composition of skarn deposits. *Economic Geology*, 1982, vol. 77 (4), pp. 745–754. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.4.745>
57. Zuo P., Liu X., Hao J., Wang Y., Zhao R., Ge S. Chemical compositions of garnet and clinopyroxene and their genetic significances in Yemaquan skarn iron–copper–zinc deposit, Qimantagh, eastern Kunlun. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, vol. 158, pp. 143–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.011>
58. Rudnitskiy V.F., Aleshin K.B., Kuznetsov A.Zh., Ivanchenko V.S. The structure of magnetite deposits of the Estyuninsky iron deposit in the Middle Urals. *Geology of Ore Deposits*, 2013, vol. 5, no. 6, pp. 546–562. (In Russ.)
59. Ayupova N.R., Novoselov K.A., Maslennikov V.V., Melekestseva I.Yu., Hollis S.P., Artemyev D.A., Tessalina S.G. The formation of magnetite ores of the Glubochenskoe deposit, Turgai iron belt, Russia: new structural, mineralogical, geochemical, and isotopic constraints. *Mineralium Deposita*, 2021, vol. 56, pp. 103–123. DOI: [10.1007/s00126-020-00994-6](https://doi.org/10.1007/s00126-020-00994-6)

Information about authors

Aleksandr S. Tseluyko, Junior Researcher, Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences, Ilmeny Reserve, Miass, 456317, Russian Federation. tseluyko@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4524-0337>

Nuriya R. Ayupova, Cand. Sc., Leading Researcher, Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences, Ilmeny Reserve, Miass, 456317, Russian Federation. ayupova@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0792-1876>

Valery V. Maslennikov, RAS Corresponding Member, Dr. Sc., Chief Researcher, Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences, Ilmeny Reserve, Miass, 456317, Russian Federation. mas@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1999-2324>

Dmitry A. Artemyev, Cand. Sc., Researcher, Institute of Mineralogy, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology, Urals Branch, Russian Academy of Sciences, Ilmeny Reserve, Miass, 456317, Russian Federation. artemyev@mineralogy.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1813-8932>

Received: 29.09.2024

Revised: 10.11.2024

Accepted: 30.06.2025