ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Научная статья *Геология*

Геохимические особенности титанита и U-Pb возраст граната из минеральных копей Южного Урала

В.С.Стативко[1,2]✉, **А.Б.Кузнецов**[1,2], **В.В.Смоленский**[1], **Н.Г.Ризванова**[2], **Н.А.Сергеева**[2]
[1] *Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия*
[2] *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Как цитировать эту статью: Стативко В.С., Кузнецов А.Б., Смоленский В.В., Ризванова Н.Г., Сергеева Н.А. Геохимические особенности титанита и U-Pb возраст граната из минеральных копей Южного Урала // Записки Горного института. 2025. Т. 274. № 16495. С. 76-94. EDN TLQGYP

Аннотация
Проведено минералого-геохимическое (метод SIMS) исследование титанита и геохронологическое (метод ID-TIMS) изучение гранатов из минеральных копей Южного Урала. Содержащие титанит минеральные ассоциации относятся к четырем контрастным типам: эпидот-титанит-гранатовый (Ахматовская копь); гранат-титанит-диопсидовый (Ахматовская копь); эпидот-титанит-хлоритовый (Николае-Максимилиановская копь); хлорит-титанит-гранатовый (Прасковье-Евгеньевская копь). Титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи обогащен LREE и Th, Николае-Максимилиановской копи – HREE, Hf и Ta, Прасковье-Евгеньевской копи – V, Cr и Sr. Установлено, что особенности распределения редких и редкоземельных элементов в титаните связаны как с составом парагенетических минералов (граната и эпидота, Ахматовская и Николае-Максимилиановская копи), так и с влиянием породообразующих минералов материнской породы – габбро (плагиоклаза и пироксена, Прасковье-Евгеньевская копь). Определенный ID-TIMS методом U-Pb возраст гранатов (504,1±4 млн лет) из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи не согласуется с представлениями об их образовании в результате контактового метасоматоза, синхронного с внедрением габброидов или гранитоидов кусинско-копанского комплекса (1390-1350 млн лет), но не исключает влияние наложенного контактового метасоматоза, связанного с поздними эндогенными процессами.

Ключевые слова
титанит; гранат; REE; U-Pb возраст; метод SIMS; метод ID-TIMS; метод РСА; Южный Урал

Финансирование
Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ИГГД РАН FMUW-2022-0005.

Поступила: 16.05.2024 ***Принята: 28.01.2025*** ***Онлайн: 13.05.2025*** ***Опубликована: 25.08.2025***

Введение

Титанит, $CaTi[SiO_4](O)$ – распространенный акцессорный минерал в породах различного генезиса: магматического, метаморфического, метасоматического (в том числе контактово-метасоматического и гидротермального). Кристаллохимическую позицию Ca^{2+} могут изоморфно замещать Na^{+}, K^{+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}, REE^{3+}, U^{4+}, Th^{4+}, позицию Ti^{4+} – Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Sc^{3+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, а Si^{4+} – Ti^{4+} и P^{5+} [1-3]. В анионную позицию O^{2-} могут изоморфно входить F^{-}, Cl^{-} и гидроксил-группа OH^{-}. Титанит является минералом-геохронометром, что обусловлено присутствием в нем урана и относительно высокой температурой закрытия U-Pb изотопной системы – около 700 °C [4-6]. Титанит также используют для оценки температуры и давления [7-9]. Благодаря способности накапливать в себе редкие и редкоземельные элементы (REE), содержание которых может резко меняться под действием наложенных процессов, результаты анализа REE могут внести существенный вклад в решение вопросов петрогенезиса [10-12].

Главной особенностью магматического титанита является существенное накопление LREE относительно HREE [13]. При метаморфических и метасоматических процессах соотношение

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

LREE и HREE в титаните может сильно варьироваться [14-16]. В некоторых случаях при высокотемпературном гидротермальном воздействии на титанит HREE могут преобладать над LREE [17, 18]. В целом фракционирование REE в титаните при его образовании определяется различными факторами: температурой, давлением и минеральным парагенезисом [19]. Тем не менее особенности распределения редких и редкоземельных элементов в титаните из пород метасоматического происхождения на сегодняшний день недостаточно хорошо изучены.

В рамках настоящей работы изучены особенности химического состава титанита по главным, редким и редкоземельным элементам из минеральных агрегатов, образованных среди пород со скарновыми и родингитовыми ассоциациями из Ахматовской, Николае-Максимилиановской и Прасковье-Евгеньевской копей. Минеральные копи расположены вдоль западной границы среднерифейского кусинско-копанского клинопироксенит-габбро-гранитного интрузивного комплекса с нижнерифейскими осадочными породами саткинской свиты на Южном Урале. Ахматовская копь расположена в 16 км на север от города Златоуст (Челябинская обл.). В 3 км к северо-востоку от Ахматовской копи находится серия небольших горных выработок – Николае-Максимилиановская копь. Прасковье-Евгеньевская копь расположена в 15 км на юго-запад относительно Ахматовской копи на территории карьера Медведевского месторождения титаномагнетита. В этих копях впервые были открыты десятки новых минеральных видов [20]. Разнообразные минеральные ассоциации и парагенезисы, проявленные в копях, широко охарактеризованы различными исследователями, однако данные о химическом составе породообразующих минералов представлены либо фрагментарно, либо отсутствуют. Для титанита, который был определен как наиболее распространенный акцессорный минерал в породах из Ахматовской [21], Николае-Максимилиановской [22] и Прасковье-Евгеньевской [23] копей, данные по содержанию редких и редкоземельных элементов отсутствуют.

Проблема оценки возраста пород, вскрытых минеральными копями на Южном Урале, также является открытой, как и проблема датирования метасоматических образований. По причине отсутствия в породах классических минералов-геохронометров (например, циркона [24]) методом ID-TIMS проведено U-Pb датирование нетрадиционного минерала-геохронометра – кальциевого граната (богатого U) из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи, которая расположена в толщах саткинской свиты и находится между Ахматовской и Прасковье-Евгеньевской копями. Эти данные дополняют исследование состава гранатов из силикатно-карбонатных пород [25].

Методы исследования

Для проведения минералого-геохимического изучения титанита научно-вспомогательным фондом Горного музея Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II из учебной коллекции предоставлено четыре штуфа: 851/7 – среднекристаллический агрегат диопсида с титанитом и гранатом (андрадит-гроссулярового ряда) на хлорит-пироксеновой породе (Ахматовская копь); 851/34 – крупно-среднекристаллический агрегат с эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциацией на хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь); 851/42 и 851/44 – среднекристаллические агрегаты хлорита и титанита с гранатом (андрадит-гроссулярового ряда) на амфибол-пироксен-плагиоклазовой породе или габбро (Прасковье-Евгеньевская копь). Кроме того, был исследован титанит из среднекристаллической эпидот-титанит-гранатовой друзы, развитой по пироксен-гранат-хлоритовой породе, отобранной авторами среди пород Ахматовской копи (Ахм-12).

Минералогическое изучение образцов и описание взаимоотношения минералов ассоциаций проведено на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии Горного университета. Фотографирование выполнено в Горном музее на стереомикроскопе OLYMPUS SZX16 со встроенной камерой DP74. Для оценки содержания главных, редких и редкоземельных элементов выбрано 19 зерен титанита сопоставимого размера (от 1 до 2 мм) из различных минеральных ассоциаций: эпидот-титанит-гранатовой (Ахматовская копь, три зерна); гранат-титанит-диопсидовой (Ахматовская копь, три зерна); эпидот-титанит-хлоритовой (Николае-Максимилиановская копь, пять зерен); хлорит-титанит-гранатовой (Прасковье-Евгеньевская копь, четыре зерна); гранат-титанит-

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

хлоритовой (Прасковье-Евгеньевская копь, четыре зерна). Геохимическое изучение титанита проведено после предварительного изготовления стандартных препаратов (шайб) из эпоксидной смолы диаметром 2,5 см. Шайбы были сошлифованы и отполированы до выхода на поверхность примерно середины всех зерен титанита.

Главные элементы определены в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН в центральных и краевых частях зерен титанита методом SEM-EDS на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200. На основе этих данных рассчитаны кристаллохимические коэффициенты титанита анионным методом на пять атомов кислорода (O = 5) [26].

Содержание редких и редкоземельных элементов в тех же частях зерен титанита определено методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). Измерение проводилось на ионном зонде Cameca IMS-4f в Ярославском филиале Физико-технологического института РАН. Размер области анализа не превышал в диаметре 20 мкм. Относительная ошибка измерения не превышала 10-15 %. Порог обнаружения 0,005-0,010 ppm. При построении графиков со спектрами распределения содержание REE в титаните нормировалось на состав хондрита CI [27].

Для выявления закономерностей распределения редких и редкоземельных элементов в рассматриваемом титаните применен метод главных компонент (PCA) [28-30]. Такой метод успешно применяется для выявления особенностей редкоэлементного состава титанита [19, 31, 32]. Результаты метода PCA получены в программном комплексе Statistica 10 для предварительно нормализованных аналитических данных (путем логарифмирования) [33]. Расчеты температуры образования титанита произведены при помощи геотермометра Zr в титаните [7].

Геохронологическое изучение граната из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи проведено U-Pb методом (ID-TIMS, ИГГД РАН). Предварительно выделенные зерна гранатов размером до 2 мм были очищены от сростков других минералов ультрачистой водой в ультразвуковой ванне, затем отмыты от поверхностных загрязнений раствором 2N и 3,3N HCl при температуре 80 °C в течение 15 мин и ультрачистой водой при той же температуре. Разложение граната происходило в металлических бомбах с тефлоновыми вкладышами в смеси концентрированных кислот: HF и HNO_3 (3:1) при температуре 220 °C. Выделение Pb из граната проведено методом ионно-обменной хроматографии с использованием смолы Bio-Rad AG 1-X8 по HBr-HCl методике [34]. Выделение U выполнено на смоле UTEVA фирмы Eichrome [35]. Для определения содержания Pb и U использован смешанный индикатор $^{235}U+^{208}Pb$. Изотопные отношения Pb и U измерены на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI. Загрязнение в опыте не превышало 50 pg для Pb и 2 pg для U. Обработка результатов изотопного анализа Pb и U, а также вычисление возраста выполнены с помощью программы PbDat и программной надстройки Microsoft Excel – Isoplot 3.70. Построение дискордии по пяти фигуративным точкам выполнено с учетом погрешности U-Pb отношений, равных 0,5 %.

Результаты исследования

Характеристика образцов. Отобранный авторами образец Ахм-12 в Ахматовской копи представляет хлорит-пироксен-гранатовую породу (пироксен-гранатовый скарн), трещина или полость которой выполнена более крупнозернистым эпидот-титанит-гранатовым агрегатом (рис.1, *а*). Кристаллы зеленого столбчатого эпидота единичны, их размер не превышает 2 мм. Титанит обладает белым или бледно-бежевым цветом и призматической или клиновидной формой, образует характерные уплощенные кристаллы («конверты») размером от первых миллиметров до первых сантиметров. Гранат представлен сплошными массами (агрегатами) кристаллов от вишнево-красного до темно-красного цветов с комбинацией тетрагон-триоктаэдрического и ромбододекаэдрического габитусов. Размер зерен граната варьируется от первых миллиметров до первых сантиметров. На поверхностях граней между кристаллами титанита и граната, а также эпидота и граната наблюдаются индукционные штриховки, которые указывают на совместное образование этих минералов.

Штуф 851/7 отобран среди пород, вскрытых Ахматовской копью. Он преимущественно состоит из хлорит-пироксеновой породы (пироксеновый скарн), в трещине или полости которой

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 76-94
© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

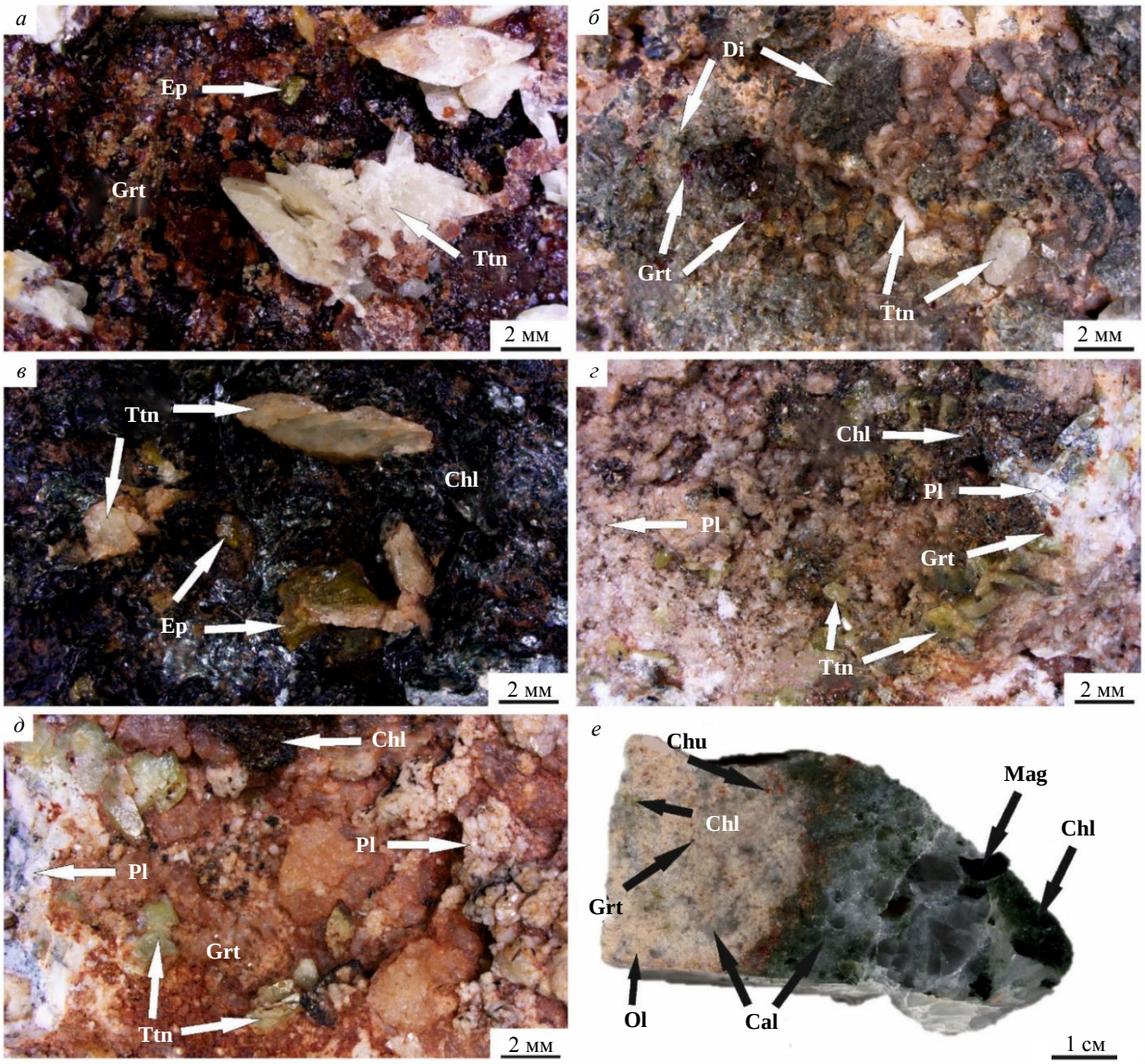


Рис.1. Титанит в различных минеральных ассоциациях: *а* – эпидот-титанит-гранатовой (обр. Ахм-12); *б* – гранат-титанит-диопсидовой (обр. 851/7); *в* – эпидот-титанит-клинохлоровой (обр. 851/34); *г, д* – хлорит-титанит-гранатовой: *г* – гранат в подчиненном количестве (обр. 851/42), *д* – гранат преобладает (обр. 851/44); *е* – контакт силикатно-карбонатной породы и хлорит-кальцитовой жилы (обр. Прв-9)

Chl – клинохлор; Di – диопсид; Ep – эпидот; Grt – гранат андрадит-гроссулярового ряда; Pl – плагиоклаз (альбит – олигоклаз – андезин); Ttn – титанит

образован агрегат диопсида, титанита и граната (рис.1, *б*). Кристаллы темно-красного изометрического граната либо единичны, либо образуют небольшие скопления зерен, размер которых едва превышает 1 мм. Титанит обладает белым или бледно-бежевым цветом, призматическим или таблитчатым обликом и размером в среднем 1,5 мм. Бледно-зеленый диопсид образован сплошными массами и шестоватыми агрегатами без выраженных кристаллографических очертаний, размер которых достигает 5 мм – по ним развиты идиоморфные зерна титанита и граната. При этом на соприкасающихся гранях титанита и граната развита индукционная штриховка, свидетельствующая об одновременном росте этих двух минералов.

Образец 851/34, отобранный среди пород Николае-Максимилиановской копи, в основном состоит из жильного эпидот-титанит-хлоритового агрегата с небольшими фрагментами материнской породы – хлоритового сланца (рис.1, *в*). Эпидот фисташково-зеленого цвета и призматического облика варьируется в размере от 1 до 10 мм. Кристаллы титанита бледно-бежевого цвета с зеленоватым

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

оттенком характеризуются клиновидными формами и таблитчатым обликом – их размер достигает 1,5 см. Хлорит (вероятно, клинохлор) темно-зеленого (приближенного к болотно-зеленому или черному) цвета образует крупночешуйчатые агрегаты кристаллов гексагонально-пластинчатого или таблитчатого обликов. Его размеры варьируются от первых миллиметров и достигают 3-4 см. В зонах соприкосновения граней эпидота и титанита, титанита и хлорита, эпидота и хлорита образована индукционная штриховка, являющаяся индикатором совместного роста этих минералов.

Штуфы 851/42 и 851/44 отобраны в породах, вскрытых Прасковье-Евгеньевской копью, и являются габбро, где на стенках трещин или полостей образованы кристаллические агрегаты хлорита и титанита с гранатом андрадит-гроссулярового ряда. Отличаются штуфы друг от друга количеством граната (рис.1, *г*, *д*). Хлорит образует мелкочешуйчатые агрегаты болотно-зеленого (до черного) цвета размером до 3 мм (размеры отдельных индивидов достигают долей миллиметра). Титанит обладает светло-зеленым цветом с желтоватым оттенком и уплощенным короткопризматическим обликом – его размер достигает 5 мм (в среднем 2 мм). Гранат от медового до светло-красного цвета образует сплошные зернистые массы без явных кристаллографических форм, размеры отдельных индивидов равны долям миллиметра. Отмеченные минералы нарастают на таблитчато-призматические зерна белого или бежевого плагиоклаза (альбита, олигоклаза или андезина). При этом в зонах контакта хлоритовых агрегатов с гранатом или титанитом, а также на гранях титанита и граната также наблюдается индукционная штриховка.

В большинстве случаев прослеживается резкая граница между вмещающей породой и «щетками» минералов, нарастающими на стенки трещин и пустот в этих породах. Данный факт, а также минералогические наблюдения указывают на то, что описанные выше минеральные ассоциации вероятнее всего образованы в результате гидротермального процесса, сопровождающего контактовый метасоматоз. Изученные образцы можно отнести к четырем достаточно контрастным минеральным ассоциациям: эпидот-титанит-гранатовой (Ахматовская копь); гранат-титанит-диопсидовой (Ахматовская копь); эпидот-титанит-хлоритовой (Николае-Максимилиановская копь); хлорит-титанит-гранатовой (Прасковье-Евгеньевская копь). Непосредственно парагенными минералами для титанита в них являются: гранат и эпидот; гранат; эпидот и клинохлор; хлорит (клинохлор?) и гранат.

Образец Прв-9 (рис.1, *е*), отобранный в Перовскитовой копи, – контакт силикатно-карбонатной породы и хлорит-кальцитовой жилы. Силикатно-карбонатная составляющая, послужившая основой для выделения монофракции граната для U-Pd датирования, обладает мелкозернистой структурой и состоит преимущественно из серо-голубоватой кальцитовой массы, в которой распространены минералы группы оливина (предположительно, форстерит или монтичеллит), граната (андрадит-шорломит-моримотоитовый ряд), хлорита и гумита (клиногумит или гидроксилклиногумит). Данная порода продиагностирована как силикатный мрамор. В зоне контакта распространена хлорит-гумитовая минерализация. Жильная часть выполнена крупнокристаллическим серовато-голубым кальцитом, темно-зеленым среднечешуйчатым хлоритом (вероятно, клинохлором) призматического облика и среднекристаллическим темно-серым магнетитом.

Характеристика состава титанита по главным элементам. На основе результатов исследования титанита методом SEM-EDS в режиме композиционного контраста установлено однородное строение всех зерен титанита. Возможно, отсутствие зональности является характерной особенностью титанита из изученных образцов. Рассчитанные формульные коэффициенты для зерен титанита в центральных (Ц) и краевых (К) частях представлены в табл.1-3. Состав титанита по главным элементам из образцов (1-19), отобранных в разных горных выработках, не имеет принципиальных различий между собой и отличается незначительной вариацией Al. Для титанита из пород Ахматовской копи типичная кристаллохимическая формула соответствует $Ca_{1,00}(Ti_{0,96}Al_{0,05}Fe_{0,01})_{1,02}[Si_{1,00}O_4](O)$. Для титанита из пород Николае-Максимилиановской и Прасковье-Евгеньевской копей – $Ca_{1,03}(Ti_{0,95}Al_{0,04}Fe_{0,01})_{1,00}[Si_{1,00}O_4](O)$ и $Ca_{1,00}(Ti_{0,95}Al_{0,05}Fe_{0,02})_{1,02}[Si_{1,00}O_4](O)$.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 76-94
© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

Таблица 1

Состав и температура образования титанита из минеральных агрегатов Ахматовской копи

Компонент	Ахм-12						851/7					
	1-Ц	1-К	2-Ц	2-К	3-Ц	3-К	4-Ц	4-К	5-Ц	5-К	6-Ц	6-К
Оксиды главных элементов, мас.%												
SiO_2	30,11	30,27	30,37	30,16	29,87	30,70	30,68	30,07	29,72	29,64	29,67	30,61
TiO_2	38,81	38,11	37,88	38,52	39,20	38,45	38,97	39,59	38,48	38,83	39,76	38,22
Al_2O_3	1,67	1,70	1,69	1,54	1,59	1,46	1,27	1,20	1,29	1,38	1,32	1,89
FeO	0,68	0,58	0,48	0,62	0,55	0,50	0,47	0,61	0,61	0,45	0,29	0,49
CaO	28,73	29,33	29,09	29,16	28,79	28,90	28,60	28,52	28,74	29,70	28,96	28,78
$\sum_{общ}$	100,00	99,99	99,51	100,00	100,00	100,01	99,99	99,99	98,84	100,00	100,00	99,99
Формульные коэффициенты (O = 5)												
Si	0,98	0,99	1,00	0,99	0,98	1,00	1,00	0,98	0,98	0,97	0,97	1,00
Ti	0,95	0,94	0,94	0,95	0,96	0,94	0,96	0,97	0,96	0,96	0,98	0,94
Al	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07
Fe	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Ca	1,01	1,03	1,02	1,02	1,01	1,01	1,00	1,00	1,02	1,04	1,01	1,00
$\sum_{катионов}$	3,02	3,05	3,04	3,04	3,03	3,02	3,02	3,02	3,03	3,03	3,02	3,02
Редкие элементы, ppm												
V	306	308	292	504	147	147	461	384	371	349	555	404
Cr	21,6	47,6	21,6	18,0	27,8	24,7	14,2	13,5	35,2	25,2	13,8	22,3
Sr	82,8	89,2	82,4	88,8	92,8	94,1	88,8	87,0	92,9	87,4	80,4	79,0
Y	10,5	9,9	10,1	10,2	12,7	11,6	30,6	32,5	11,8	11,1	20,2	13,2
Zr	225	223	219	234	373	376	739	511	330	256	724	292
Nb	152	132	159	158	221	220	110	143	255	174	719	199
Ba	2,28	2,56	1,90	2,59	4,15	4,06	5,41	4,47	5,28	5,43	2,97	3,99
La	11,3	11,0	11,3	11,9	11,2	10,5	82,3	62,5	12,6	9,5	16,6	10,6
Ce	51,0	59,6	62,4	66,9	80,0	77,1	433	318	84,1	70,8	136	75,5
Pr	11,4	13,0	14,6	14,8	26,7	25,6	99,5	78,1	27,6	22,5	41,7	26,6
Nd	63,3	73,6	86,1	91,7	207	201	622	495	224	185	334	214
Sm	15,5	19,0	20,0	23,1	51,8	55,3	109	99,3	54,5	54,4	104	52,8
Eu	5,90	6,35	7,43	7,89	15,6	16,2	29,0	27,2	16,1	15,3	27,9	16,6
Gd	6,10	10,1	9,01	10,9	24,9	22,5	41,8	32,3	21,9	18,9	27,3	24,0
Dy	3,43	3,38	4,05	4,16	8,79	8,12	20,0	18,0	8,11	7,88	14,5	8,96
Er	0,56	0,71	0,46	0,91	1,13	1,03	3,34	2,53	1,91	1,27	2,29	1,42
Yb	0,46	0,34	0,40	0,38	1,89	1,19	2,41	2,63	1,75	0,63	1,84	1,12
Lu	0,16	0,12	0,17	0,20	0,31	0,32	0,74	0,75	0,31	0,25	0,59	0,34
Hf	7,69	7,03	6,98	6,21	11,2	12,2	18,0	13,0	9,67	7,25	21,3	8,53
Ta	4,15	3,15	3,21	3,01	5,51	5,31	2,38	3,53	6,84	4,60	14,1	5,42
Th	0,03	0,05	0,02	0,08	0,29	0,20	1,72	1,52	0,29	0,24	0,71	0,24
U	0,17	0,13	0,13	0,17	1,36	1,10	1,83	1,75	1,20	1,29	3,60	1,41
ΣREE	169	197	216	233	429	419	1444	1137	453	387	707	432
ΣLa-Nd	137	157	174	185	325	314	1237	954	348	288	528	327
ΣGd-Lu	10,7	14,6	14,1	16,5	37,0	33,2	68,3	56,2	34,0	29,0	46,5	35,9
LREE/HREE	12,8	10,7	12,4	11,2	8,78	9,48	18,1	17,0	10,3	9,93	11,4	9,11
Ce/Ce*	1,08	1,20	1,18	1,22	1,12	1,14	1,16	1,10	1,09	1,17	1,25	1,09
Eu/Eu*	1,85	1,40	1,69	1,52	1,32	1,40	1,30	1,46	1,42	1,45	1,59	1,42
Zr/Hf	29,3	31,7	31,4	37,7	33,1	30,9	41,0	39,4	34,2	35,3	33,9	34,2
Nb/Ta	36,6	42,0	49,5	52,3	40,2	41,3	46,1	40,6	37,2	37,8	51,1	36,6
Th/U	0,17	0,40	0,13	0,46	0,21	0,18	0,94	0,87	0,24	0,19	0,20	0,17
Температура образования титанита												
T, °C	682	682	681	685	709	709	747	726	702	689	746	696

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

Таблица 2

Состав и температура образования титанита из минеральных агрегатов Николае-Максимилиановской копи

Компонент	851/34									
	7-Ц	7-К	8-Ц	8-К	9-Ц	9-К	10-Ц	10-К	11-Ц	11-К
Оксиды главных элементов, мас.%										
SiO_2	31,54	29,28	30,33	30,57	30,01	30,34	29,83	29,31	29,90	29,65
TiO_2	38,52	39,32	39,45	38,57	39,57	38,77	39,87	38,82	38,06	39,61
Al_2O_3	1,53	1,04	1,05	1,13	0,80	1,60	0,92	1,40	2,01	1,13
FeO	0,56	0,32	0,54	0,36	0,55	0,61	0,41	0,52	0,80	0,44
CaO	27,85	28,85	28,62	29,37	29,07	28,67	28,66	28,29	29,12	29,17
$\sum_{общ}$	100,00	98,81	99,99	100,00	100,00	99,99	99,69	98,34	99,89	100,00
Формульные коэффициенты (O = 5)										
Si	1,02	0,97	0,99	1,00	0,98	0,99	0,98	0,97	0,98	0,97
Ti	0,94	0,98	0,97	0,95	0,97	0,95	0,98	0,97	0,94	0,98
Al	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,06	0,04	0,05	0,08	0,04
Fe	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Ca	0,97	1,02	1,00	1,03	1,02	1,00	1,01	1,01	1,02	1,02
$\sum_{катионов}$	3,01	3,02	3,01	3,03	3,02	3,02	3,02	3,01	3,04	3,02
Редкие элементы, ppm										
V	613	365	569	1255	478	460	514	553	402	709
Cr	20,3	31,0	23,4	12,4	27,6	29,0	24,0	23,4	21,9	20,6
Sr	102	87,5	79,5	85,9	98,8	106	96,5	95,7	94,6	93,3
Y	340	527	424	215	390	432	322	311	576	444
Zr	418	240	296	226	357	570	314	334	253	199
Nb	186	442	313	184	217	519	282	242	417	165
Ba	4,80	6,65	4,30	2,56	17,2	3,53	2,64	2,64	2,84	2,73
La	0,59	0,43	0,40	0,80	0,15	0,58	0,16	0,17	0,42	0,24
Ce	1,58	2,57	2,91	0,61	0,65	3,16	0,83	0,84	2,43	1,43
Pr	0,61	0,99	1,00	0,51	0,37	1,25	0,36	0,35	0,92	0,54
Nd	4,46	8,35	10,4	2,44	3,53	9,89	2,84	2,54	7,98	6,20
Sm	4,11	7,86	10,6	3,41	5,75	9,50	3,26	3,50	10,1	8,84
Eu	4,53	5,19	5,78	1,35	4,96	5,48	2,54	2,59	6,33	6,69
Gd	11,9	19,0	22,7	9,4	16,3	20,0	8,4	8,4	23,6	24,2
Dy	35,7	61,3	53,8	28,6	47,7	53,4	31,3	30,8	69,9	62,0
Er	39,0	51,9	41,8	25,7	39,6	40,7	34,1	34,7	52,9	41,1
Yb	45,8	51,3	41,5	29,0	41,7	45,0	46,9	42,0	54,3	35,1
Lu	4,78	5,93	4,48	2,81	4,35	5,16	4,39	4,70	6,12	4,18
Hf	31,7	27,5	30,6	22,4	31,1	34,7	26,9	26,2	36,7	26,1
Ta	8,28	22,5	13,8	8,39	10,3	21,2	9,81	8,27	21,3	11,6
Th	0,03	0,06	0,09	0,07	0,02	0,06	0,03	0,05	0,09	0,05
U	1,02	0,82	0,80	0,09	0,74	0,97	0,37	0,51	1,17	1,01
ΣREE	60,0	76,1	38,3	35,6	24,4	9,2	16,9	8,40	32,8	31,1
ΣLa-Nd	15,0	17,9	8,73	9,50	5,42	2,54	4,18	2,61	9,61	7,38
ΣGd-Lu	35,1	46,0	23,2	20,9	14,7	5,17	9,85	4,09	16,9	18,0
LREE/HREE	0,43	0,39	0,38	0,45	0,37	0,49	0,42	0,64	0,57	0,41
Ce/Ce*	0,63	0,96	1,11	0,23	0,67	0,90	0,83	0,82	0,95	0,96
Eu/Eu*	1,97	1,29	1,13	0,73	1,56	1,21	1,48	1,46	1,25	1,40
Zr/Hf	14,6	14,2	8,9	13,0	13,9	23,4	21,0	23,8	14,7	10,9
Nb/Ta	40,1	42,5	42,8	36,7	19,6	37,4	34,4	27,6	31,8	16,8
Th/U	0,61	0,46	0,65	0,57	0,33	0,59	0,31	0,75	1,45	0,67
Температура образования титанита										
T, °C	715	686	697	683	706	732	700	703	688	676

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 76-94
© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

Таблица 3

Состав и температура образования титанита из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи

Компонент	851/42								851/44							
	12-Ц	12-К	13-Ц	13-К	14-Ц	14-К	15-Ц	15-К	16-Ц	16-К	17-Ц	17-К	18-Ц	18-К	19-Ц	19-К
Оксиды главных элементов, мас.%																
SiO_2	30,69	30,11	30,57	30,10	30,03	30,02	30,64	30,83	30,20	30,11	30,04	30,43	30,96	31,04	30,61	30,81
TiO_2	39,96	39,34	38,89	39,75	38,77	39,22	38,83	38,85	39,33	39,19	39,39	39,37	38,52	38,80	39,73	38,94
Al_2O_3	0,98	0,87	1,13	1,21	1,14	1,18	1,23	1,16	1,05	0,81	1,11	0,78	1,22	1,09	0,84	0,88
FeO	0,24	0,67	0,49	0,39	0,57	0,53	0,59	0,72	0,57	0,42	0,42	0,39	0,48	0,46	0,19	0,36
CaO	28,97	29,01	28,93	28,54	29,50	29,05	28,71	28,44	28,84	29,48	29,04	29,03	28,82	28,60	28,63	29,00
$\sum_{общ}$	100,84	100,00	100,01	99,99	100,01	100,00	100,00	100,00	99,99	100,01	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	99,99
Формульные коэффициенты (O = 5)																
Si	0,99	0,99	1,00	0,98	0,98	0,98	1,00	1,01	0,99	0,99	0,98	1,00	1,01	1,01	1,00	1,01
Ti	0,97	0,97	0,95	0,98	0,96	0,97	0,95	0,95	0,97	0,97	0,97	0,97	0,95	0,95	0,97	0,96
Al	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,03	0,03
Fe	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ca	1,00	1,02	1,01	1,00	1,04	1,02	1,00	0,99	1,01	1,03	1,02	1,02	1,01	1,00	1,00	1,01
$\sum_{катионов}$	3,01	3,03	3,01	3,02	3,04	3,03	3,02	3,01	3,03	3,03	3,02	3,03	3,03	3,01	3,01	3,02
Редкие элементы, ppm																
V	3886	3773	3978	3837	3435	3619	4048	3796	3905	3211	3617	3299	3599	3699	3046	3553
Cr	177	159	173	140	143	139	154	139	138	110	115	106	107	97,9	138	115
Sr	142	157	135	136	134	130	118	111	123	106	110	112	115	115	106	113
Y	74,8	96,0	50,0	42,2	35,3	14,0	20,1	10,6	30,4	39,8	16,5	43,7	21,3	18,0	28,4	21,2
Zr	63,3	97,1	24,2	31,6	38,0	17,0	23,7	19,3	32,8	21,5	23,8	27,9	18,9	21,6	17,5	27,1
Nb	109	142,6	49,0	57,2	14,9	8,48	19,8	6,08	28,9	16,0	16,9	39,7	19,9	21,4	13,5	43,0
Ba	48,0	22,0	1,43	1,12	1,35	2,53	2,59	2,06	3,86	6,63	4,69	3,24	3,20	4,10	3,33	2,47
La	0,51	0,56	0,25	0,31	0,14	0,10	0,10	0,07	0,29	0,22	0,16	0,31	0,12	0,16	0,23	0,17
Ce	3,43	4,37	1,93	2,29	1,13	0,52	0,97	0,58	2,59	1,56	0,92	2,38	0,73	0,89	1,69	1,14
Pr	1,12	1,34	0,72	0,75	0,40	0,18	0,29	0,17	0,74	0,59	0,33	1,04	0,26	0,26	0,65	0,40
Nd	9,95	11,6	5,83	6,15	3,74	1,73	2,81	1,78	6,00	5,01	2,96	8,72	2,25	2,41	5,81	3,65
Sm	5,42	6,73	3,54	3,00	2,35	0,92	1,73	1,09	4,05	3,39	1,70	3,82	1,40	1,48	2,74	1,80
Eu	4,42	5,43	2,86	2,19	1,87	0,59	1,13	0,61	2,22	2,33	1,06	2,88	1,06	1,03	2,42	1,23
Gd	6,97	9,29	4,92	4,05	3,23	1,17	1,80	1,00	4,88	4,41	1,82	4,63	1,90	1,50	3,73	1,89
Dy	10,1	12,5	6,17	5,13	4,24	1,33	2,30	1,00	4,29	6,17	2,19	5,97	2,59	2,02	4,61	2,25
Er	6,86	9,35	4,73	4,07	3,15	1,13	1,90	0,80	3,46	3,77	1,29	3,25	2,08	1,79	2,42	1,75
Yb	9,93	13,1	6,41	6,68	3,62	1,32	3,39	1,13	3,79	3,13	1,88	4,46	2,62	2,84	2,42	3,95
Lu	1,31	1,76	0,92	0,96	0,49	0,21	0,45	0,16	0,49	0,48	0,28	0,70	0,38	0,35	0,45	0,53
Hf	4,35	6,84	2,71	2,42	2,74	0,73	1,13	0,81	2,23	1,97	1,30	3,79	0,93	0,97	1,54	1,38
Ta	2,71	3,35	1,14	1,56	0,76	0,23	0,58	0,22	0,91	0,95	0,58	1,70	0,48	0,62	0,99	1,30
Th	0,22	0,27	0,11	0,11	0,02	0,03	0,04	0,02	0,16	0,08	0,11	0,34	0,03	0,09	0,15	0,13
U	0,35	0,59	0,18	0,19	0,06	0,05	0,13	0,02	0,11	0,13	0,10	0,20	0,07	0,13	0,14	0,29
ΣREE	14,6	38,2	15,4	14,7	27,2	18,8	153,1	214,9	195	105	165	194	135	131	235	191
ΣLa-Nd	4,37	12,5	3,36	3,73	8,38	5,35	7,25	12,3	14,7	4,37	4,69	14,9	4,20	3,90	11,8	8,42
ΣGd-Lu	7,46	19,0	9,57	8,50	13,6	10,4	137,2	189,5	164	95,5	150	164	125	121	207	167
LREE/HREE	0,59	0,65	0,35	0,44	0,62	0,52	0,05	0,07	0,09	0,05	0,03	0,09	0,03	0,03	0,06	0,05
Ce/Ce*	1,10	1,22	1,10	1,14	1,14	0,94	1,36	1,24	1,36	1,04	0,96	1,01	0,99	1,06	1,06	1,08
Eu/Eu*	2,19	2,09	2,09	1,91	2,07	1,73	1,95	1,77	1,52	1,83	1,83	2,09	1,98	2,11	2,31	2,04
Zr/Hf	18,2	7,35	20,3	22,2	11,3	19,6	13,2	8,74	9,67	10,1	11,5	16,5	11,7	12,7	6,89	7,62
Nb/Ta	29,2	23,3	41,5	34,8	13,6	33,1	22,5	19,6	22,7	21,9	21,1	24,4	28,8	29,3	19,6	14,2
Th/U	1,08	1,69	0,45	0,70	1,08	0,46	0,03	0,08	0,11	0,84	0,03	0,07	0,08	0,10	0,08	0,05
Температура образования титанита																
T, °C	622	642	581	592	600	567	580	572	594	576	580	587	571	577	568	586

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Характеристика состава титанита по редким элементам. В отличие от главных элементов, содержание редких элементов в титаните широко варьируется. Титанит из хлорит-титанит-гранатовой ассоциации (Прасковье-Евгеньевская копь) обладает повышенным содержанием Cr, V и Sr при пониженной концентрации Ta, Nb, Hf и Zr. В табл.4 указаны медиана, минимум и максимум для содержания данных элементов в сравнении с титанитом из других минеральных ассоциаций, который обогащен Ta, Nb, Hf и Zr и обеднен Cr, V и Sr. Значительно повышенным (на порядок) содержанием Y отличается титанит из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи. Содержания Ba, U и Th в титаните характеризуются наименьшей вариативностью в сравнении с другими элементами.

Таблица 4

Значения некоторых статистических параметров для редких элементов в составе титанита

Копь	Ассоциация	Параметры	V	Cr	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Hf	Ta	Th	U
Ахматовская (*n* = 6)	Эпидот-титанит-гранатовая	Медиана	299	23,2	89,0	10,3	230	158	2,57	7,36	3,68	0,06	0,17
		Минимум	147	18,0	82,4	9,94	219	132	1,90	6,21	3,01	0,02	0,13
		Максимум	504	47,6	94,1	12,7	376	221	4,15	12,18	5,51	0,29	1,36
	Гранат-титанит-диопсидовая	Медиана	394	18,3	87,2	16,7	421	186	4,87	11,3	5,01	0,50	1,58
		Минимум	349	13,5	79,0	11,1	256	185	2,97	7,25	2,38	0,24	1,20
		Максимум	555	35,2	92,9	32,5	739	719	5,43	21,3	14,1	1,72	3,60
Николае-Максимилиановская (*n* = 10)	Эпидот-титанит-хлоритовая	Медиана	534	23,4	95,1	407	305	262	3,18	29,0	10,9	0,06	0,81
		Минимум	365	12,4	79,5	215	199	165	2,56	22,4	8,27	0,02	0,09
		Максимум	1255	31,0	106	576	570	519	17,2	36,7	22,5	0,09	1,17
Прасковье-Евгеньевская (*n* = 8)	Хлорит-титанит-гранатовая (мало граната)	Медиана	3816	149	135	38,8	27,9	34,4	2,29	2,57	0,95	0,07	0,15
		Минимум	3435	139	111	10,6	17,0	6,08	1,12	0,73	0,22	0,02	0,02
		Максимум	4048	177	157	96,0	97,1	143	48,0	6,84	3,35	0,27	0,59
	Хлорит-титанит-гранатовая (много граната)	Медиана	3576	113	112	24,8	22,7	20,7	3,59	1,46	0,93	0,12	0,13
		Минимум	3046	97,9	106	16,5	17,5	13,5	2,47	0,93	0,48	0,03	0,07
		Максимум	3905	138	123	43,7	32,8	43,0	6,63	3,79	1,70	0,34	0,29

Фигуративные точки титанита на бинарной диаграмме в координатах содержания V и Cr (рис.2, *а*) расположены в виде двух дискретных групп. Одна группа (компактное расположение точек) – это титанит из хлорит-титанит-гранатовой ассоциации Прасковье-Евгеньевской копи с содержанием V и Cr не менее 3000 и 100 ppm соответственно. Другая (рассеянное скопление точек) – титанит из минеральных агрегатов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей с содержанием V от 100 до 1000 ppm и Cr от 10 до 50 ppm. При этом для титанита из Николае-Максимилиановской копи наблюдается отрицательная корреляция между этими элементами.

Титанит из всех объектов демонстрирует сильную положительную корреляцию между содержанием Nb и Ta, геохимически близких друг другу высокозарядных элементов (рис.2, *б*). Отметим, что титанит из кристаллических агрегатов, отобранных в Прасковье-Евгеньевской копи, находится в нижней части этого тренда, отличаясь пониженным содержанием Nb (не более 100 ppm) и Ta (не более 3 ppm) от титанита из других объектов. Максимальным содержанием этих элементов характеризуется титанит из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи.

Соотношение другой пары высокозарядных элементов (Zr и Hf) в титаните также показывает положительную связь между собой, разделяясь на три независимых кластера (рис.2, *в*). Титанит из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи обладает наименьшим содержанием Zr (для большинства не более 40 ppm) и Hf (в основном не более 4 ppm) в сравнении с титанитом из других объектов. В ассоциации, где количество граната минимально, установлено, что краевые части кристаллов титанита (в среднем 24,5 и 2,03 ppm) в сравнении с центральными (в среднем 23,2 и 1,50 ppm) более обогащены Zr и Hf, чем в ассоциации с преобладанием граната (единственный значимый случай различия). Максимальное содержание Zr 200-1000 ppm отмечено

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 76-94
© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

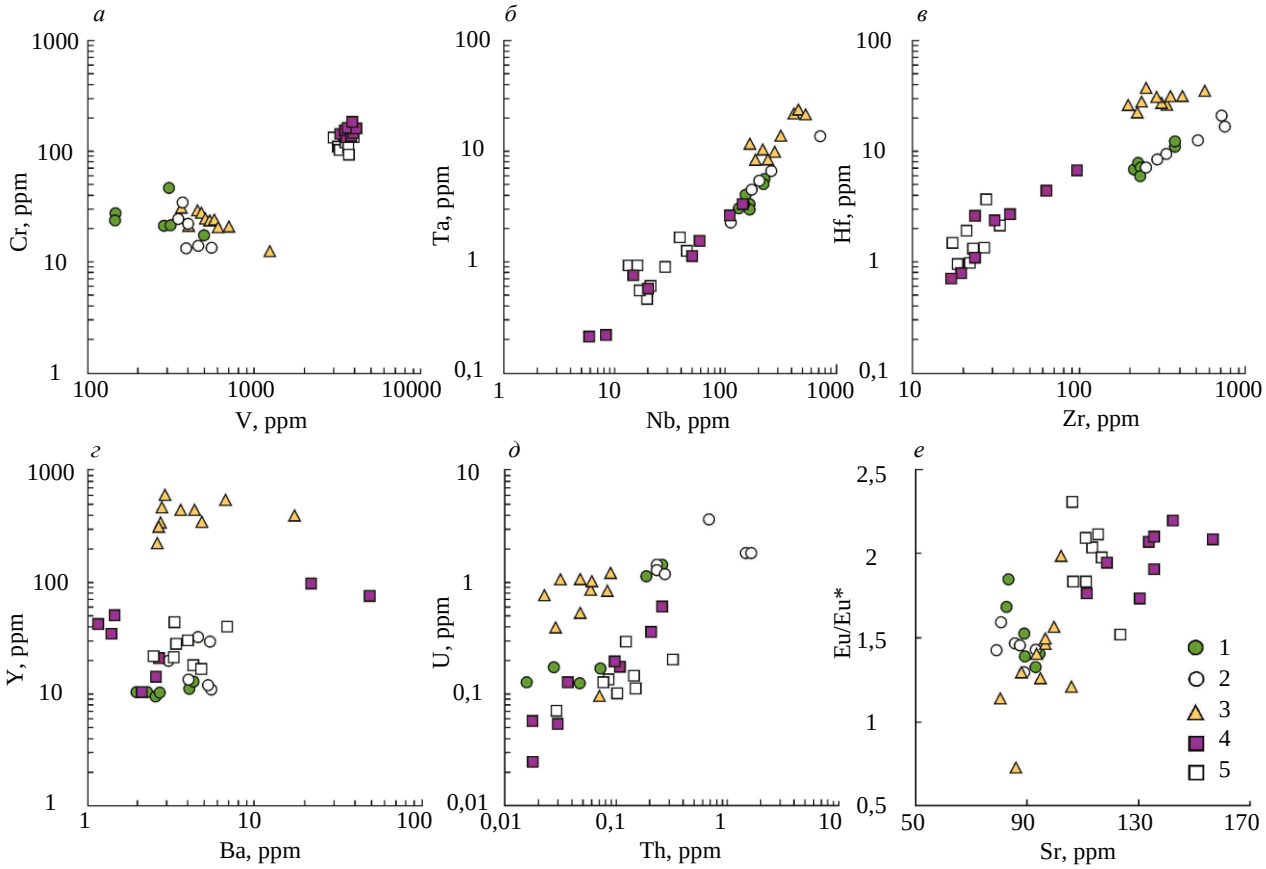


Рис.2. Бинарные диаграммы соотношения редких элементов V и Cr (*а*), Nb и Ta (*б*), Zr и Hf (*в*), Ba и Y (*г*), Th и U (*д*), Sr и Eu/Eu*(*е*) в титаните из различных минеральных ассоциаций

1 – эпидот-титанит-гранатовая (обр. Ахм-12, Ахматовская копь); 2 – гранат-титанит-диопсидовая (обр. 851/7, Ахматовская копь); 3 – эпидот-титанит-клинохлоровая (обр. 851/34, Николае-Максимилиановская копь); 4, 5 – хлорит-титанит-гранатовая (Прасковье-Евгеньевская копь): 4 – гранат в подчиненном количестве (обр. 851/42); 5 – гранат преобладает (обр. 851/44)

в титаните из кристаллических агрегатов Ахматовской копи при концентрации Hf 6-20 ppm. Наибольшим содержанием Hf 20-40 ppm характеризуется титанит из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи, содержание Zr в котором варьируется от 200 до 600 ppm.

Содержания Ba и Y не демонстрируют зависимости между этими элементами, хотя и отражают значимое отличие состава титанита из агрегатов, отобранных в Николае-Максимилиановской копи, от титанита, отобранного из пород других объектов (рис.2, *г*). Наибольшее содержание Y 200-600 ppm установлено в титаните из эпидот-титанит-клинохлорового агрегата (Николае-Максимилиановская копь). Концентрация Y в титаните из других объектов находится в интервале от 10 до 100 ppm. Для большей части исследуемого титанита содержание Ba не превышает 10 ppm. Резкая вариация содержания Ba в титаните из хлорит-титанит- гранатовой ассоциации (Прасковье-Евгеньевская копь) может быть связана с его унаследованием от ранее образованных минералов протолита (например, K-Na полевых шпатов или слюд ряда флогопит – аннит).

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

Между содержанием Sr в титаните и амплитудой его Eu-аномалии проявлена слабовыраженная положительная корреляция, указывающая на изоморфное вхождение Sr и Eu в позицию Ca

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

(рис.2, *е*). Максимальным содержанием Sr, коррелирующим с наибольшей амплитудой положительной Eu-аномалии (Eu/Eu* 1,5-2,3), характеризуется титанит из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи. При этом концентрация Sr в титаните, в ассоциации с которым гранат встречается спорадически, преимущественно находится в интервале от 130 до 170 ppm, в то время как в титаните, в ассоциации с которым гранат преобладает, – от 100 до 120 ppm. Содержание Sr для большинства зерен титанита из кристаллических агрегатов, отобранных в Ахматовской и Николае-Максимилиановской копях, в основном находится в интервале от 80 до 120 ppm при Eu/Eu* от 1,2 до 1,6.

Характеристика состава титанита по редкоземельным элементам. Содержание REE в рассматриваемых кристаллах титанита также демонстрирует явное различие состава титанита из одной минералогической копи относительно состава титанита из других копей. Титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи отличается наибольшим обогащением REE. В среднем суммарное содержание REE составляет (здесь и далее приведены медианы) 518 ppm, отношение LREE/HREE – 11,7. При этом титанит из гранат-титанит-диопсидовой ассоциации характеризуется повышенным содержанием REE (ΣREE 580 ppm, LREE/HREE 10,8), относительно титанита из эпидот-титанит-гранатовой ассоциации (ΣREE 224 ppm, LREE/HREE 10,9). Спектры распределения REE для титанита из пород Ахматовской копи подобны друг другу и обладают выпуклой формой в области LREE и вогнутой в области HREE (рис.3, *а*). В целом спектры REE сильно дифференцированы с преобладанием LREE над HREE. Кроме того, на всех спектрах распределения REE рассмотренного титанита отмечается положительная Eu-аномалия, для которой Eu/Eu* составляет 1,49, тогда как Ce-аномалия практически не проявлена (Ce/Ce* 1,15).

Содержание REE в титаните из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации Николае-Максимилиановской копи составляет 31,9 ppm при отношении LREE/HREE – 0,43 (рис.3, *б*). Характер спектров распределения REE относительно титанита из других объектов отличается наименьшей дифференциацией REE, резким положительным наклоном и выпуклым характером в области HREE. Для большинства зерен титанита установлена положительная Eu-аномалия (Eu/Eu* 1,40, кроме одного спектра со значением 0,73) и отсутствие Ce-аномалии (Ce/Ce* 0,95, кроме трех анализов, в которых Ce/Ce* 0,63; 0,67 и 0,23).

Для титанита из минеральных агрегатов, отобранных в Прасковье-Евгеньевской копи, содержание REE – 133 ppm, LREE/HREE – 0,08 (рис.3, *в*). Отметим, что для титанита, в ассоциации с которым гранат преобладает, установлено повышенное содержание REE (ΣREE 178 ppm, LREE/HREE 0,05) при узком диапазоне спектров распределения REE. В то время как для титанита, в ассоциации с которым гранат имеет подчиненное значение, характерно пониженное содержание REE (ΣREE 23,0 ppm, LREE/HREE 0,48) при широком диапазоне спектров распределения REE. Спектры распределения REE характеризуются схожим между собой конформным характером

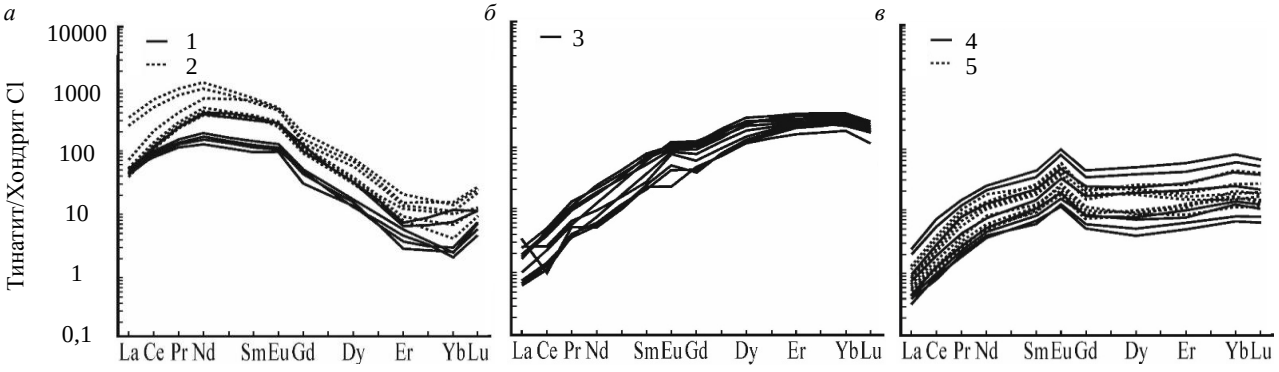


Рис.3. Спектры распределения редкоземельных элементов в титаните из эпидот-титанит-гранатовой и гранат-титанит-диопсидовой (*а*); эпидот-титанит-клинохлоровой (*б*); хлорит-титанит-гранатовой (*в*) минеральных ассоциаций

1 – обр. Ахм-12; 2 – обр. 851/7; 3 – обр. 851/34; 4 – обр. 851/42 (гранат в подчиненном количестве); 5 – обр. 851/44 (гранат преобладает)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 76-94
© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

с выпуклой формой спектра в области LREE и сравнительно пологой формой в области HREE. На всех спектрах распределения REE отмечается явная положительная Eu-аномалия (Eu/Eu* 2,01), Ce-аномалия отсутствует (Ce/Ce* 1,09).

U-Pb возраст граната. Выполнено пять анализов для гранатов из силикатно-карбонатных пород, отобранных в Перовскитовой копи. Содержание Pb в гранате от 1,6 до 2,1 ppm; содержание U – от 21,7 до 28,5 ppm. Высокие изотопные отношения $^{206}Pb/^{204}Pb$ от 1055 до 6500 отражают низкое содержание обыкновенного Pb. Отношение Th/U меньше единицы (табл.5), вычисленное по отношению $(^{208}Pb/^{206}Pb)_{рад}$ с учетом возраста, указывает на отсутствие в гранате включений других минералов. В табл.5 все погрешности отвечают уровню 2σ, величины ошибок соответствуют последним значащим цифрам.

Таблица 5

U-Pb изотопные данные для гранатов из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи

Обработка	Навеска, мг	Pb, мкг/г	U, мкг/г	Pb_c/Pb_t	Th/U**	$^{206}Pb/^{204}Pb$***
3,3N HCl (1)*	6,93	1,600	21,743	0,009	0,02	6500
3,3N HCl (3)	11,82	1,872	25,30	0,013	0,02	5012
3,3N HCl (2)	9,13	2,007	26,9	0,021	0,02	3200
2N HCl (3)	18,52	1,906	24,29	0,062	0,02	1055
2N HCl (3)	19,92	2,135	28,52	0,02	0,02	3417

Обработка	Изотопные отношения, корректированные на масс-фракционирование, холостой опыт и обычный Pb				Rho****	Возраст, млн лет		
	$^{207}Pb/^{206}Pb$	$^{208}Pb/^{206}Pb$	$^{207}Pb/^{235}U$	$^{206}Pb/^{238}U$		$^{207}Pb/^{235}U$	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{206}Pb$
3,3N HCl (1)*	0,05737±4	0,0059±10	0,6298±14	0,0796±2	0,95	496±1	494±1	505,8±4
3,3N HCl (3)	0,057279±2	0,0056±4	0,6311±14	0,0799±2	0,98	497±1	496±1	502,3±2
3,3N HCl (2)	0,05734±3	0,0062±5	0,6317±14	0,0800±2	0,97	497±1	495±1	504,7±2
2N HCl (3)	0,057302±3	0,00584±8	0,6365±14	0,0806±2	0,97	500±1	499±1	503,2±2
2N HCl (3)	0,05734±2	0,0060±2	0,6349±14	0,0803±2	0,99	499±1	498±1	504,8±2

* В скобках количество кристаллов граната, используемых в навеске.
** Вычислены по изотопным отношениям $^{208}Pb/^{206}Pb$ с учетом возраста, значения на время кристаллизации минерала.
*** Изотопные отношения, корректированные на масс-фракционирование и холостой опыт.
**** Коэффициенты корреляции ошибок $^{207}Pb/^{235}U$-$^{206}Pb/^{238}U$.

Фигуративные точки гранатов образуют на диаграмме с конкордией компактный субконкордантный кластер (рис.4), через который проведена дискордия (СКВО = 1,8). Нижнее пересечение дискордии с конкордией (16±320 млн лет) является условно нулевым. Верхнее пересечение имеет возрастную отметку 504,1±4,3 млн лет, которую можно рассматривать как время кристаллизации гранатов и, следовательно, образования силикатно-карбонатных пород в пределах Перовскитовой копи.

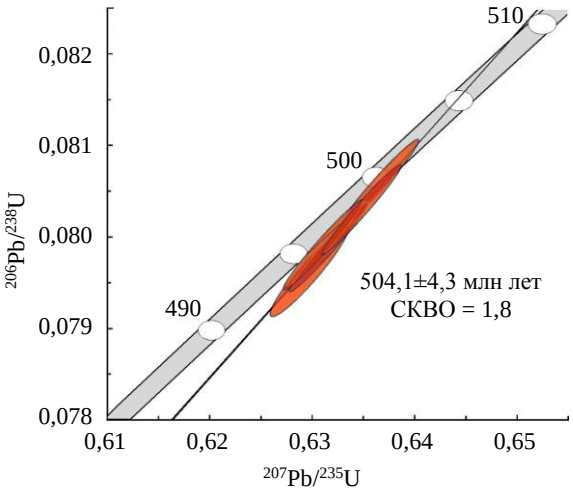


Рис.4. Диаграмма с конкордией по пяти анализам для гранатов из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи

Обсуждение результатов

Минералого-геохимические особенности титанита. Важной особенностью титанита является его цвет – как правило белый или бледно-бежевый с зеленоватыми оттенками. По всей видимости, такая окраска кристаллов обусловлена малым содержанием в составе элементов-примесей (например, Fe, V, Cr, Mn и др.). Отметим низкое содержание U (для большинства менее 1 ppm) в составе зерен титанита – с таким содержанием U проведение геохронологических исследований U-Pb методом затруднительно.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

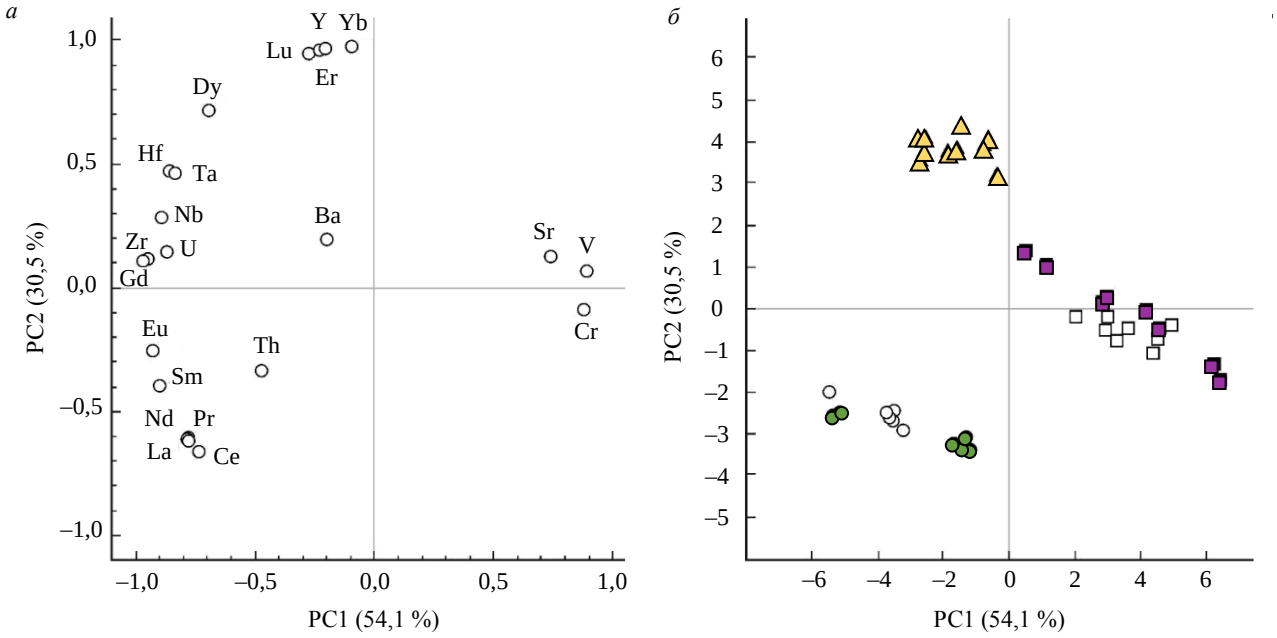


Рис.5. Визуализация данных по распределению элементов-примесей в титаните методом PCA в координатах первой и второй главной компоненты диаграммы нагрузок (*а*) и значений главной компоненты (*б*). В скобках в процентах указан вес соответствующей главной компоненты (PC)
Условные обозначения см. на рис.2

Результаты статистической обработки данных по геохимии титанита методом PCA приведены на рис.5. Суммарный вес двух главных компонент составляет около 85 %. Диаграмма нагрузок для первой и второй главной компоненты (рис.5, *а*) демонстрирует положительные нагрузки на первую компоненту V, Cr и Sr, тогда как для остальных элементов – отрицательные. Сопоставимые по модулю нагрузки на вторую главную компоненту оказывают REE от La до Dy, а также такие высокозарядные элементы, как Hf и Ta. Максимальной положительной нагрузкой характеризуются тяжелые REE (Er, Yb, Lu) и Y. На диаграмме значений первой и второй главной компоненты (рис.5, *б*) фигуративные точки титанита из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской и Николае-Максимилиановской копей образуют единый тренд, направленный по диагонали из области положительных значений первой главной компоненты в область положительных значений второй главной компоненты. Этот тренд соответствует «эволюции» составов титанита от обогащенных Sr, Cr и V к обогащенным HREE и Y. Точки состава титанита из Ахматовской копи также образуют тренд с варьирующими значениями первой главной компоненты, что отвечает различному уровню накопления легких REE и Th.

В целом по первой и второй главной компонентам произошло обособление точек состава титанита из различных минеральных агрегатов на три кластера: в Ахматовской копи – обогащены LREE и Th; в Николае-Максимилиановской копи – HREE, Hf и Ta; в Прасковье-Евгеньевской копи – V, Cr и Sr. Относительное обогащение титанита Sr, Cr и V (Прасковье-Евгеньевская копь), вероятно, отражает фактор протолита – габбро, породы, содержащей эти элементы в составе плагиоклазов (Sr) и пироксенов, а также рудных минералов – магнетита и/или ильменита (Cr и V). Для титанита из минеральных агрегатов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей связь с габбро проявлена слабо, поэтому фигуративные точки имеют отрицательные значения по первой главной компоненте. Вторая главная компонента может быть проинтерпретирована как фактор наличия граната в парагенезисе с титанитом. Являясь концентратором HREE и Y, гранат приводит к обеднению этими элементами сосуществующий титанит. Для титанита из минерального агрегата Николае-Максимилиановской копи гранат в парагенезисе отсутствует, поэтому данный титанит демонстрирует максимальное обогащение тяжелыми REE и Y. Титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи контактирует со значительным количеством граната, поэтому он обеднен тяжелыми REE и Y.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2025. Т. 274. С. 76-94
© В.С.Стативко, А.Б.Кузнецов, В.В.Смоленский, Н.Г.Ризванова, Н.А.Сергеева, 2025

Ранее продемонстрирована важность проведения минералогических [36, 37] и геохимических [38-40] исследований при решении проблем петро-и рудогенеза, а также установлено, что условия генезиса минералов отражаются на характере распределения REE в них [41-43]. Спектры распределения REE для титанита в пределах каждой минералогической копи в принципе соответствуют друг другу, что может свидетельствовать об общности условий их образования в пределах одного объекта, даже несмотря на отличающиеся минеральные ассоциации [44, 45]. Уровень содержания и характер распределения REE в изученных образцах типичен для титанита, образованного в результате гидротермальных процессов [46-48]. Другими особенностями редкоэлементного состава [5, 19, 49] отличается титанит, возникший в результате магматического или метаморфического процесса. Несмотря на это, уровень содержания REE и проявление дифференциации LREE относительно HREE может зависеть как от состава материнской породы, так и последовательности кристаллизации титанита по сравнению с другими минералами [50]. Продемонстрировано обеднение титанита LREE при кристаллизации совместно или после минералов-концентраторов LREE, например эпидота или апатита, и наоборот, обеднение HREE при кристаллизации совместно или после минералов-концентраторов HREE, например граната или циркона [51].

По всей видимости, особенности распределения REE в рассматриваемом титаните также связаны с составом парагенетических минералов (рис.6). Так, титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи, находящийся в парагенезисе с минералом-концентратором HREE – гранатом, обогащен LREE и обеднен HREE. Общее содержание REE в титаните, который находится в парагенезисе с гранатом и эпидотом, ниже, чем в титаните, который находится в парагенезисе только с гранатом. Это может быть обусловлено накоплением эпидотом REE. Титанит из минерального агрегата, отобранного в Николае-Максимилиановской копи, обеднен LREE и обогащен HREE и находится в парагенезисе с эпидотом (минералом-концентратором LREE) и хлоритом, который практически не накапливает в себе REE [52] и, следовательно, не оказывает своего влияния на распределение REE в титаните. В случае титанита, находящегося в парагенезисе с «инертным» относительно REE хлоритом и минералом-концентратором HREE гранатом (Прасковье-Евгеньевская копь) и при этом обедненного LREE и обогащенного HREE, это может быть объяснено влиянием состава протолита – габбро. Если титанит из минеральных агрегатов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей был образован гидротермальным путем в трещинах в породах контактово-метасоматического происхождения (в скарне и хлоритовом сланце соответственно),

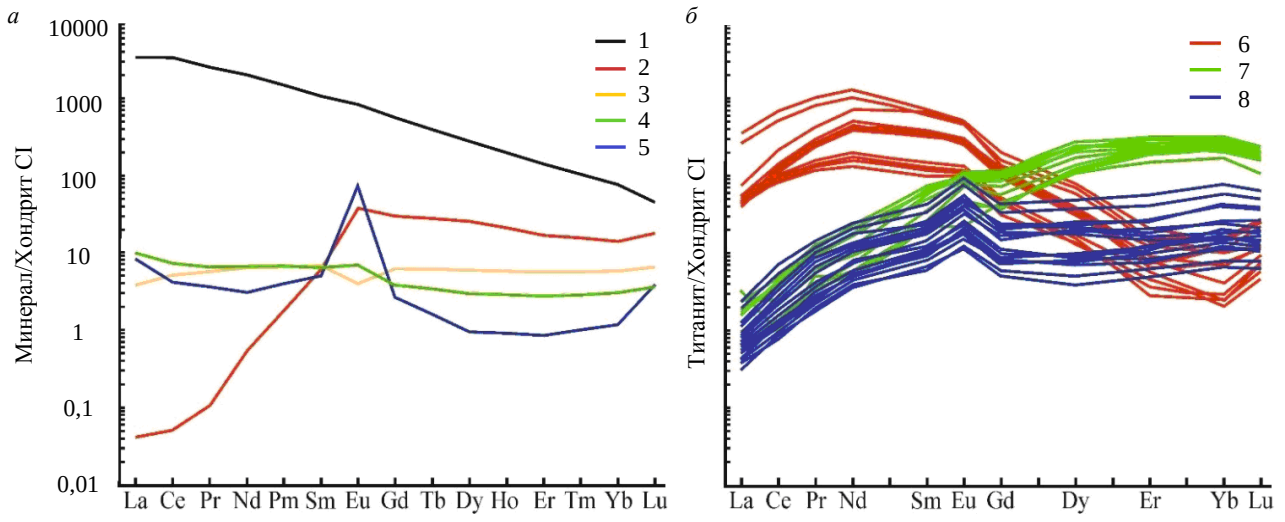


Рис.6. Спектры распределения редкоземельных элементов для различных минералов: *а* – 1-5 – по усредненным данным из литературных источников: 1 – магматический титанит из пород щелочно-ультраосновных серий Кольской провинции [53], 2 – гранат из скарновых минеральных ассоциаций Ахматовской копи [25], 3 – клинопироксен из метабазита (пояс Лимпопо, Южная Африка) [54], 4 – эпидот из скарнов месторождения Петровица (Болгария) [55], 5 – плагиоклаз из различных габброидов [56]; *б* – 6-8 – титанит в зависимости от парагенетических и «материнских» минералов: 6 – с гранатом (Ахматовская копь), 7 – с эпидотом (Николае-Максимилиановская копь), 8 – по плагиоклазу и/или пироксену (Прасковье-Евгеньевская копь)

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

то титанит из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи – в трещине в магматической породе (габбро) и, вероятно, частично унаследовал распределении REE вмещающей породы или породообразующих для габбро минералов – например плагиоклаза или пироксена.

Во всех зернах титанита в разной степени проявлена Eu-аномалия, тогда как значимая Ce-аномалия установлена в единичных анализах титанита из эпидот-титанит-клинохлоровой ассоциации (Николае-Максимилиановская копь). Eu и Ce служат индикаторами окислительно-восстановительных условий [46, 57, 58], однако избыток Eu и, следовательно, положительная Eu-аномалия при контактово-метасоматических и гидротермальных процессах может быть обусловлена наследованием Eu из плагиоклазов в случае развития по ним титанита [47, 59, 60]. Заметная положительная Eu-аномалия в титаните из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи, возможно, унаследована от плагиоклазов из материнских габбро. Если отрицательная Ce-аномалия для титанита отражает восстановительные условия, то слабая положительная Eu-аномалия при полном отсутствии Ce-аномалии также может быть индикатором восстановительных условий.

Температура образования титанита. Результаты расчетов температуры образования титанита при помощи Zr-термометра [7] приведены в табл.1-3. Температура образования титанита из минеральных агрегатов Ахматовской копи составляет порядка 700 °C, что, вероятно, является пиковой и указывает на высокотемпературный режим предполагаемого гидротермального процесса. Аналогичная температура (порядка 700 °C) получена для титанита из минерального агрегата Николае-Максимилиановской копи. Для титанита из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи установлена пониженная относительно титанита из других объектов температура около 580 °C, которая, возможно, связана с его образованием на регрессивном этапе гидротермального процесса. Такая вариация температуры образования титанита является существенной для гидротермального процесса и требует эндогенного источника тепла, например интрузии габброидов или гранитоидов [61, 62]. Таким образом, рассматриваемые титанитсодержащие парагенезисы могли быть образованы в результате гидротермального процесса, сопровождающего контактовый метасоматоз.

U-Pb возраст гранатов. Возраст гранатов из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи (504,1±4,3 млн лет) сопоставим с определениями возраста U-Pb методом (497-532 млн лет) для перовскита из жильных и прожилковидных тел хлорит-серпентинового состава с друзами перовскита, магнетита, клинохлора и кальцита, секущих силикатно-карбонатные породы в той же минеральной копи [63]. Однако эти возрастные оценки – около 500 млн лет для граната из силикатно-карбонатных пород и перовскита из жильных тел – значительно отличаются от возраста вмещающих карбонатных пород саткинской свиты, который оценивается в 1550±30 млн лет [64, 65]. Возраст кусинско-копанского интрузивного комплекса, прорывающего толщи саткинской свиты, оценивается в интервале 1390-1350 млн лет [66]. Фиксируемые значительные отличия возраста интрузива и пород рамы от возраста силикатно-карбонатных пород противоречат представлению об образовании последних в результате контактового метасоматоза, синхронного с внедрением габброидов или гранитоидов кусинско-копанского комплекса, но не исключают влияние наложенного контактового метасоматоза, связанного с поздними эндогенными процессами, проявленными на западном склоне Южного Урала. Существует гипотеза, что силикатно-карбонатные породы образовались в результате раннепалеозойского низкоградного метаморфизма [67], однако для окончательного разрешения этих вопросов требуются дополнительные изотопно-геохронологические исследования.

Заключение

Минералого-геохимические исследования титанита из кристаллических агрегатов, отобранных в копях Южного Урала, демонстрируют зависимость состава титанита от того, с какими минералами он находится в парагенезисе, и позволяют сделать следующие выводы:

• Содержащие титанит минеральные ассоциации относятся к четырем типам: эпидот-титанит-гранатовый (Ахматовская копь); гранат-титанит-диопсидовый (Ахматовская копь); эпидот-титанит-хлоритовый (Николае-Максимилиановская копь); хлорит-титанит-гранатовый (Прасковье-Евгеньевская копь). Непосредственно парагенными минералами для титанита в них являются: гранат и эпидот; гранат; эпидот и клинохлор; хлорит и гранат.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

• По содержанию редких и редкоземельных элементов титанит из различных минеральных агрегатов разделяется на три группы: Ахматовской копи – обогащен LREE и Th; Николае-Максимилиановской копи – обогащен HREE, Hf и Ta; Прасковье-Евгеньевской копи – обогащен V, Cr и Sr.

• Особенности распределения REE в титаните связаны с составом парагенетических минералов. Титанит из минеральных агрегатов Ахматовской копи, находящийся в парагенезисе с минералом-концентратором HREE – гранатом, обогащен LREE и обеднен HREE. Титанит из Николае-Максимилиановской копи обеднен LREE и обогащен HREE и находится в парагенезисе с эпидотом (минералом-концентратором LREE). Титанит из Прасковье-Евгеньевской копи обеднен LREE и обогащен HREE по причине влияния материнской породы (габбро) или ее породообразущих минералов – плагиоклаза и пироксена.

• Температура образования титанита из минеральных агрегатов Ахматовской и Николае-Максимилиановской копей составляет порядка 700 °C. Для титанита из минеральных агрегатов Прасковье-Евгеньевской копи установлена пониженная относительно титанита из других объектов температура около 580 °C. Установленные значения температуры являются существенными для гидротермального процесса и обеспечиваются эндогенным источником тепла (интрузией). Таким образом, рассматриваемые титанитсодержащие парагенезисы могли быть образованы в результате гидротермального процесса, сопровождающего контактовый метасоматоз.

В результате проведенного U-Pb датирования методом ID-TIMS определен возраст гранатов из силикатно-карбонатных пород Перовскитовой копи, который составляет 504,1±4,3 млн лет. Полученные возрастные оценки противоречат представлению об образовании силикатно-карбонатных пород в результате контактового метасоматоза, синхронного с внедрением габброидов или гранитоидов кусинско-копанского комплекса (1390-1350 млн лет), однако не исключают влияние наложенного контактового метасоматоза, связанного с поздними эндогенными процессами.

Авторы благодарны О.Л.Галанкиной (*ИГГД РАН*), *С.Г.Симакину и Е.В.Потапову* (*ЯФ ФТИАН РАН*) *за проведение аналитических исследований*, *А.К.Гаврильчик за помощь в организации работы с учебной коллекцией научно-вспомогательного фонда Горного музея*, *Ю.Л.Гульбину и Г.Е.Ратьковскому* (*Горный университет*) *за обсуждение результатов*. *Работы выполнены с помощью оборудования ЦКП АИРИЗ* (*ИГГД РАН*).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tiepolo M., Oberti R., Vannucci R.* Trace-element incorporation in titanite: constraints from experimentally determined solid/liquid partition coefficients // Chemical Geology. 2002. Vol. 191. Iss. 1-3. P. 105-119. DOI: 10.1016/S0009-2541(02)00151-1

2. *Шарова О.И., Чудненко К.В., Авченко О.В. и др.* Глинозем-фтористый сфен (титанит) как показатель фтористости флюида // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442. № 2. С. 250-253.

3. *Kowallis B.J., Christiansen E.H., Dorais M.J. et al.* Variation of Fe, Al, and F Substitution in Titanite (Sphene) // Geosciences. 2022. Vol. 12. Iss. 6. № 229. DOI: 10.3390/geosciences12060229

4. *Frost B.R., Chamberlain K.R., Schumacher J.C.* Sphene (titanite): phase relations and role as a geochronometer // Chemical Geology. 2001. Vol. 172. Iss. 1-2. P. 131-148. DOI: 10.1016/S0009-2541(00)00240-0

5. *Kohn M.J.* Titanite Petrochronology // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2017. Vol. 83. № 1. P. 419-441. DOI: 10.2138/rmg.2017.83.13

6. *Ronghua Guo, Xiumian Hu, Eduardo Garzanti et al.* How faithfully do the geochronological and geochemical signatures of detrital zircon, titanite, rutile and monazite record magmatic and metamorphic events? A case study from the Himalaya and Tibet // Earth-Science Reviews. 2020. Vol. 201. № 103082. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103082

7. *Hayden L.A., Watson E.B., Wark D.A.* A thermobarometer for sphene (titanite) // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2008. Vol. 155. Iss. 4. P. 529-540. DOI: 10.1007/s00410-007-0256-y

8. *Erdmann S., Rucheng Wang, Fangfang Huang et al.* Titanite: A potential solidus barometer for granitic magma systems // Comptes Rendus Geoscience. 2019. Vol. 351. Iss. 8. P. 551-561. DOI: 10.1016/j.crte.2019.09.002

9. *Matthews T.J., Loader M.A., Wilkinson J.J. et al.* The Strontian Intrusive Complex: Petrography, Thermobarometry and the Influence of Titanite on Residual Melt Chemistry // Journal of Petrology. 2023. Vol. 64. Iss. 8. № egad059. DOI: 10.1093/petrology/egad059

10. *Kirkland C.L., Yakymchuk C., Gardiner N.J. et al.* Titanite petrochronology linked to phase equilibrium modelling constrains tectono-thermal events in the Akia Terrane, West Greenland // Chemical Geology. 2020. Vol. 536. № 119467. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2020.119467

11. *Gros K., Słaby E., Birski Ł. et al.* Geochemical evolution of a composite pluton: insight from major and trace element chemistry of titanite // Mineralogy and Petrology. 2020. Vol. 114. Iss. 5. P. 375-401. DOI: 10.1007/s00710-020-00715-x

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

12. *Lu Xiang, Jia Guo, Minghui Yin et al.* Polygenetic titanites constraining the genesis of Neoproterozoic leucocratic-dyke-hosted U mineralization at the western margin of the Yangtze Block // Lithos. 2023. Vol. 438-439. № 107008. DOI: 10.1016/j.lithos.2022.107008

13. *Scibiorski E.A., Cawood P.A.* Titanite as a petrogenetic indicator // Terra Nova. 2022. Vol. 34. Iss. 3. P. 177-183. DOI: 10.1111/ter.12574

14. *Marsh J.H., Smye A.J.* U-Pb systematics and trace element characteristics in titanite from a high-pressure mafic granulite // Chemical Geology. 2017. Vol. 466. P. 403-416. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.06.029

15. *Xiao-Dong Deng, Jian-Wei Li, Mei-Fu Zhou et al.* In-situ LA-ICPMS trace elements and U-Pb analysis of titanite from the Mesozoic Ruanjiawan W–Cu–Mo skarn deposit, Daye district, China // Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 65. Part 4. P. 990-1004. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.08.011

16. *Xuan Dac Ngo, Xin-Fu Zhao, Thanh Hai Tran et al.* Two episodes of REEs mineralization at the Sin Quyen IOCG deposit, NW Vietnam // Ore Geology Reviews. 2020. Vol. 125. № 103676. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103676

17. *Jia Dai Li, Xiao Feng Li, Rong Xiao.* In situ LA-ICP-MS U-Pb geochronology and trace element analysis of hydrothermal titanite from the Jiepai W-Cu deposit, South China: Implications for W mineralization // The Canadian Mineralogist. 2020. Vol. 58. № 1. P. 45-69. DOI: 10.3749/canmin.1900027

18. *Yuzhou Feng, Yuanming Pan, Bing Xiao et al.* Hydrothermal alteration of magmatic titanite: Implications for REE remobilization and the formation of ion-adsorption HREE deposits, South China // American Mineralogist. 2023. Vol. 108. Iss. 11. P. 2051-2064. DOI: 10.2138/am-2022-8644

19. *Garber J.M., Hacker B.R., Kylander-Clark A.R.C. et al.* Controls on Trace Element Uptake in Metamorphic Titanite: Implications for Petrochronology // Journal of Petrology. 2017. Vol. 58. Iss. 6. P. 1031-1057. DOI: 10.1093/petrology/egx046

20. *Долгов В.С., Середа М.С., Козлов А.В.* Минералы Златоустовского Урала. Златоуст: Фото-Мир, 2007. 208 с.

21. *Попов В.А.* Минералогические исследования скарнов и карбонатитов Ахматовской копи // Уральский минералогический сборник. 2010. № 17. С. 110-118.

22. *Мельников М.П.* Николае-Максимилиановская минеральная копь близ Кусинского завода на Урале // Записки Императорскаго С.-Петербургскаго минералогическаго общества. 1885. № 20. С. 237-264.

23. *Попов В.А.* К минералогии Прасковье-Евгеньевской копи на Южном Урале // XVIII Всероссийская научная конференция «Уральская минералогическая школа-2012, посвященная благородным металлам (Au, Ag, Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru)»: Сборник статей студентов, аспирантов, научных сотрудников академических институтов и преподавателей ВУЗов геологического профиля. Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2012. С. 134-139.

24. *Skublov S.G., Petrov D.A., Galankina O.L. et al.* Th-Rich Zircon from a Pegmatite Vein Hosted in the Wiborg Rapakivi Granite Massif // Geosciences. 2023. Vol. 13. Iss. 12. № 362. DOI: 10.3390/geosciences13120362

25. *Стативко В.С., Скублов С.Г., Смоленский В.В., Кузнецов А.Б.* Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) // Литосфера. 2023. Т. 23. № 2. С. 225-246. DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-225-246

26. *Кривовичев В.Г., Гульбин Ю.Л.* Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // Записки Российского минералогического общества. 2022. Т. 151. № 1. С. 114-124. DOI: 10.31857/S0869605522010087

27. *McDonough W.F., Sun S.-s.* The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. Vol. 120. Iss. 3-4. P. 223-253. DOI: 10.1016/0009-2541(94)00140-4

28. *Белонин М.Д., Голубева В.А., Скублов Г.Т.* Факторный анализ в геологии. М.: Недра, 1982. 269 с.

29. *Maćkiewicz A., Ratajczak W.* Principal components analysis (PCA) // Computers & Geosciences. 1993. Vol. 19. Iss. 3. P. 303-342. DOI: 10.1016/0098-3004(93)90090-R

30. *Abdi H., Williams L.J.* Principal component analysis // WIREs Computational Statistics. 2010. Vol. 2. Iss. 4. P. 433-459. DOI: 10.1002/wics.101

31. *Olierook H.K.H., Taylor R.J.M., Erickson T.M. et al.* Unravelling complex geologic histories using U-Pb and trace element systematics of titanite // Chemical Geology. 2019. Vol. 504. P. 105-122. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.11.004

32. *Harrigan C.O., Trevino S.F., Schmitz M.D., Tikoff B.* Determining the initiation of shear zone deformation using titanite petrochronology // Earth and Planetary Science Letters. 2024. Vol. 631. № 118620. DOI: 10.1016/j.epsl.2024.118620

33. *Скублов С. Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В.* Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469. DOI: 10.31897/PMI.2022.40

34. *Manhes G., Minster J.F., Allègre C.J.* Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Sèverin amphoterite: consequences for early solar system chronology // Earth and Planetary Science Letters. 1978. Vol. 39. Iss. 1. P. 14-24. DOI: 10.1016/0012-821X(78)90137-1

35. *Horwitz E.P., Deitz M.L., Chiarizia R. et al.* Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography // Analytica Chimica Acta. 1992. Vol. 266. Iss. 1. P. 25-37. DOI: 10.1016/0003-2670(92)85276-C

36. *Марин Ю.Б.* О минералогических исследованиях и использовании минералогической информации при решении проблем петро- и рудогенеза // Записки Российского минералогического общества. 2020. Т. 149. № 4. С. 1-15. DOI: 10.31857/S0869605520040048

37. *Гульбин Ю.Л., Акбарпуран Хайяти С.А., Сироткин А.Н.* Минеральный состав и термобарометрия метаморфических пород Западного Ню-Фрисланда, Шпицберген // Записки Горного института. 2023.Т. 263. С. 657-673.

38. *Левашова Е.В., Скублов С.Г., Хамдард Н. и др.* Геохимия циркона из пегматитоносных лейкогранитов комплекса Лагман, провинция Нуристан, Афганистан // Russian Journal of Earth Sciences. 2024. Т. 24. № 2. № ES2011. DOI: 10.2205/2024es00091

39. *Levashova E.V., Mamykina M.E., Skublov S.G. et al.* Geochemistry (TE, REE, Oxygen) of Zircon from Leucogranites of the Belokurikhinsky Massif, Gorny Altai, as Indicator of Formation Conditions // Geochemistry International. 2023. Vol. 61. № 13. P. 1323-1339. DOI: 10.1134/S001670292311006X

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

40. *Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S.* Trace element zoning of colorless beryl from spodumene pegmatites of Pashki deposit (Nuristan province, Afghanistan) // Frontiers in Earth Science. 2024. Vol. 12. P. 1432222. DOI: 10.3389/feart.2024.1432222

41. *Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.

42. *Скублов С.Г., Левашова Е.В., Мамыкина М.Е. и др.* Полифазный Белокурихинский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона // Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 552-575.

43. *Скублов С.Г.* Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб: Наука, 2005. 147 с.

44. *Акбарпуран Хайяти С.А., Гульбин Ю.Л., Сироткин А.Н., Гембицкая И.М.* Эволюция состава акцессорных минералов REE и Ti в метаморфических сланцах серии Атомфьелла, Западный Ню Фрисланд, Шпицберген и ее петрогенетическое значение // Записки Российского минералогического общества. 2020. Т. 149. № 5. С. 1-28. DOI: 10.31857/S0869605520050020

45. *Бурлакова А.А., Смоленский В.В., Вилькин Г.С., Константинова Н.П.* Минералого-геохимические особенности низкотемпературных гидротермальных образований рудных полей Ашадзе-2 и Петербургское (САХ) // Полезные ископаемые Мирового океана: Сборник тезисов докладов 10-й Международной конференции, 20-22 июня 2023, Санкт-Петербург, Россия. СПб: ВНИИОкеангеология, 2023. С. 77-80.

46. *Horie K., Hidaka H., Gauthier-Lafaye F.* Elemental distribution in apatite, titanite and zircon during hydrothermal alteration: Durability of immobilization mineral phases for actinides // Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 2008. Vol. 33. Iss. 14-16. P. 962-968. DOI: 10.1016/j.pce.2008.05.008

47. *Jian-Wei Li, Xiao-Dong Deng, Mei-Fu Zhou et al.* Laser ablation ICP-MS titanite U–Th–Pb dating of hydrothermal ore deposits: A case study of the Tonglushan Cu–Fe–Au skarn deposit, SE Hubei Province, China // Chemical Geology. 2010. Vol. 270. Iss. 1-4. P. 56-67. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2009.11.005

48. *Paoli G., Dini A., Petrelli M., Rocchi S.* HFSE-REE Transfer Mechanisms During Metasomatism of a Late Miocene Peraluminous Granite Intruding a Carbonate Host (Campiglia Marittima, Tuscany) // Minerals. 2019. Vol. 9. Iss. 11. № 682. DOI: 10.3390/min9110682

49. *Prowatke S., Klemme S.* Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2005. Vol. 69. Iss. 3. P. 695-709. DOI: 10.1016/j.gca.2004.06.037

50. *Bruand E., Storey C., Fowler M.* Accessory Mineral Chemistry of High Ba–Sr Granites from Northern Scotland: Constraints on Petrogenesis and Records of Whole–rock Signature // Journal of Petrology. 2014. Vol. 55. Iss. 8. P. 1619-1651. DOI: 10.1093/petrology/egu037

51. *Papapavlou K., Darling J.R., Storey C.D. et al.* Dating shear zones with plastically deformed titanite: New insights into the orogenic evolution of the Sudbury impact structure (Ontario, Canada) // Precambrian Research. 2017. Vol. 291. P. 220-235. DOI: 10.1016/j.precamres.2017.01.007

52. *Wei Tan, Qigui Mao, Mingjie Yu et al.* Mineralization of the Tuwu Porphyry Cu Deposit in Eastern Tianshan, NW China: Insights From *In Situ* Trace Elements of Chlorite and Pyrite // Frontiers in Earth Science. 2021. Vol. 9. № 648177. DOI: 10.3389/feart.2021.648177

53. *Арзамасцев А.А., Арзамасцева Л.В.* Геохимические индикаторы эволюции щелочно-ультраосновных серий палеозойских массивов Фенноскандинавского щита // Петрология. 2013. Т. 21. № 3. С. 277-308. DOI: 10.7868/S0869590313020027

54. *Buick I.S., Hermann J., Maas R., Gibson R.L.* The timing of sub-solidus hydrothermal alteration in the Central Zone, Limpopo Belt (South Africa): Constraints from titanite U–Pb geochronology and REE partitioning // Lithos. 2007. Vol. 98. Iss. 1-4. P. 97-117. DOI: 10.1016/j.lithos.2007.02.002

55. *Hantsche A.L., Kouzmanov K., Milenkov G. et al.* Metasomatism and cyclic skarn growth along lithological contacts: Physical and geochemical evidence from a distal Pb–Zn skarn // Lithos. 2021. Vol. 400-401. № 106408. DOI: 10.1016/j.lithos.2021.106408

56. *Леснов Ф.П.* О концентрации редкоземельных элементов в плагиоклазах из пород различного состава и генезиса // Петрология магматических и метаморфических комплексов: Материалы научной конференции, посвященной 300-летию Горно-Геологической службы России, 29-30 марта 2000, Томск, Россия. Томск: Центр научно-технической информации, 2000. С. 38-42.

57. *Li-Chuan Pan, Rui-Zhong Hu, Xian-Wu Bi et al.* Titanite major and trace element compositions as petrogenetic and metallogenic indicators of Mo ore deposits: Examples from four granite plutons in the southern Yidun arc, SW China // American Mineralogist. 2018. Vol. 103. Iss. 9. P. 1417-1434. DOI: 10.2138/am-2018-6224

58. *Shiwei Song, Jingwen Mao, Guiqing Xie et al.* In situ LA-ICP-MS U-Pb geochronology and trace element analysis of hydrothermal titanite from the giant Zhuxi W (Cu) skarn deposit, South China // Mineralium Deposita. 2019. Vol. 54. Iss. 4. P. 569-590. DOI: 10.1007/s00126-018-0831-3

59. *Ismail R., Ciobanu C.L., Cook N.J. et al.* Rare earths and other trace elements in minerals from skarn assemblages, Hillside iron oxide–copper–gold deposit, Yorke Peninsula, South Australia // Lithos. 2014. Vol. 184-187. P. 456-477. DOI: 10.1016/j.lithos.2013.07.023

60. *Leiluo Xu, Xianwu Bi, Ruizhong Hu et al.* LA-ICP-MS mineral chemistry of titanite and the geological implications for exploration of porphyry Cu deposits in the Jinshajiang – Red River alkaline igneous belt, SW China // Mineralogy and Petrology. 2015. Vol. 109. Iss. 2. P. 181-200. DOI: 10.1007/s00710-014-0359-x

61. *Аверьев В.В.* Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью // Современный вулканизм. Труды второго Всесоюзного вулканологического совещания, 3-17 сентября 1964 г. М.: Наука, 1966. Т. 1. С. 118-128.

62. *Кучеренко И.В.* Теории, гипотезы гидротермального породо-рудообразования и реальность: факты и аргументы // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2015. Т. 326. № 10. С. 99-122.

63. *Степанов С.Ю., Пучков В.Н., Паламарчук Р.С. и др.* Первое свидетельство палеозойской эндогенной активности на западном склоне Южного Урала // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 493. № 1. С. 21-26. DOI: 10.31857/S2686739720070208

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

64. *Кузнецов А.Б., Овчинникова Г.В., Семихатов М.А. и др.* Sr изотопная характеристика и Pb-Pb возраст карбонатных пород саткинской свиты, нижнерифейская бурзянская серия Южного Урала // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2008. Т. 16. № 2. С. 16-34.

65. *Семихатов М.А., Кузнецов А.Б., Маслов А.В. и др.* Стратотип нижнего рифея – бурзянская серия Южного Урала: литостратиграфия, палеонтология, геохронология, Sr- и C-изотопные характеристики карбонатных пород // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2009. Т. 17. № 6. С. 17-45.

66. *Холоднов В.В., Ферштатер Г.Б., Ронкин Ю.Л. и др.* Sm–Nd-, Rb–Sr-возраст габброидов, гранитоидов и титаномагнетитовых руд из расслоенных интрузий Кусинско-Копанского комплекса (Южный Урал) // Доклады Академии наук. 2010. Т. 432. № 5. С. 650-654.

67. *Гекимянц В.М.* Минералогия титана и циркония в скарнах, родингитах и родингитоподобных образованиях западного Урала: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 2000. 21 с.

Авторы: **Владислав Сергеевич Стативко,** *аспирант, младший научный сотрудник, vlad.stativko@mail.ru,* https://orcid.org/0000-0001-5714-7618 (*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия; Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*), **Антон Борисович Кузнецов,** *д-р геол.-минерал. наук, член-корреспондент РАН, директор, профессор,* https://orcid.org/0000-0002-2959-2922 (*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия; Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия*), **Вадим Валерьевич Смоленский,** *канд. геол.-минерал. наук, доцент,* https://orcid.org/0000-0001-9417-0200 (*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия*), **Наиля Гаптрахмановна Ризванова,** *канд. геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник,* https://orcid.org/0000-0002-6426-2486 (*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*), **Надежда Александровна Сергеева,** *научный сотрудник,* https://orcid.org/0000-0002-0668-9916 (*Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия*).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0