УДК 553.22+553.636 (470.57)

# УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ Fe—Mg МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ В НИЖНЕРИФЕЙСКИХ ТЕРРИГЕННО-КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮЖНОГО УРАЛА

© 2019 г. М. Т. Крупенин<sup>1, \*</sup>, С. В. Мичурин<sup>2, \*\*</sup>, А.А. Шарипова<sup>2</sup>, А.А. Гараева<sup>1</sup>, Д.А. Замятин<sup>1</sup>, Т.Я. Гуляева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии им. академика А. Н. Заварицкого УрО РАН 620016 Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15 <sup>2</sup> Институт геологии УФИЦ РАН 450000 Уфа, ул. К. Маркса, 16/1 \*E-mail: krupenin@igg.uran.ru \*\*E-mail: s michurin@mail.ru

Поступила в редакцию 20.04.2018 г.

Fe-Mg карбонатные метасоматиты в известняках суранской свиты нижнего рифея в Авзянском рудном районе Башкирского мегантиклинория представлены крупными залежами Fe-магнезита (Исмакаевское месторождение) и штоками брейнерита (проявление Богряшка). Метасоматическая зональность выражена изменениями в ряду известняк-доломит-Fe-магнезит (брейнерит). Железистый магнезит содержит до 8 мол. % FeCO<sub>3</sub>, в брейнерите насыщенность железом варьирует от 10 до 45 мол. % FeCO<sub>3</sub>. Метасоматический флюид представлял собой рассол хлоридов Ca, Na, Mg с примесью Fe, и был связан с процессами ремобилизации захоронённых в отложениях нижнего рифея эвапоритовых рассолов. Соленость и температура гомогенизации флюидных включений в магнезитах — 20-26 мас. % экв. NaCl и  $200-240^{\circ}$ C, а в брейнеритах — 10-15 мас. % экв. NaCl и  $140-190^{\circ}$ C, соответственно. Взаимодействие флюида с терригенными породами в тектонически активной зоне машакского рифтогенного грабена привело к обогащению рассола различными лигандами и накоплению в метасоматических продуктах лантаноидов средней и тяжелой группы. При миграции флюида через известняковую толщу и его остывании, во фронтальной зоне происходило образование Fe-магнезита (Исмакаевское месторождение), а в тыловой зоне, примыкающей к терригенным сланцам — брейнерита (проявление Богряшка).

*Ключевые слова:* рифей, карбонатные породы, доломит, магнезит, брейнерит, метасоматоз, лантаноиды, рассолы.

DOI: 10.31857/S0024-497X20193262-277

Железисто-магнезиальные карбонаты известны как в докембрийских (рифей Урала, Енисейского кряжа, Канады, Китая), так и в фанерозойских (герциниды Западной Европы, альпиды Северной Африки) глинисто-известковых толшах [Radvanec, Prochaska, 2001; Jiang et al., 2004; Hurai et al., 2008; Prochaska, Krupenin, 2013]. Marнезитовые и сидеритовые руды имеют большое значение для металлургии. Магнезит — основной огнеупорный материал и вяжущее средство для изготовления специальных цементов, сидерит — ценная железная руда. Брейнерит и анкерит являются субстратами для образования гидроксидных железорудных месторождений и минеральных пигментов коры выветривания. Определение параметров метасоматоза, приводящего к образованию железисто-магнезиальных карбонатов, является важным аспектом проблемы формирования эпигенетических карбонатов в осадочных отложениях различного возраста.

На Южном Урале железисто-магнезиальные метасоматиты широко развиты среди рифейских известняков Башкирского мегантиклинория (БМА) — складчатой структуры второго порядка в Уральском орогене. Здесь разрез рифея мощностью более 15 км вскрывается в обнажениях, в отличие от восточной части Русской платформы, где рифейские породы перекрыты мощным палеозойским чехлом [Стратотип..., 1983]. Карбонатные метасоматиты приурочены к отложениям нижнего и среднего рифея, и представлены магнезиальными и железистомагнезиальными разновидностями [Анфимов, 1997; Крупенин, 1999]. К группе магнезиальных относятся доломиты и магнезиты. Доло-

миты по условиям образования подразделяются на раннедиагенетические (сформированные в результате доломитизации отложений эвапоритовых бассейнов), метасоматические катагенетические и гидротермальные в жилах. Магнезиты, как правило, бывают заключены внутри метасоматических доломитов. Железисто-магнезиальные метасоматические карбонаты образуются позднее магнезитов [Крупенин, 1999] и включают следующие разновидности: Fe-доломиты и анкериты (доломитовый ряд), Fe-магнезиты, брейнериты, мезититы, сидероплезиты (ряд непрерывного изоморфного замещения магния железом с конечными членами магнезитом и сидеритом). Все вышеперечисленные метасоматиты не имеют пространственной связи с магматическими образованиями региона и не относятся к проявлениям березитлиственитовой формации, связанной с постмаггидротермально-метасоматичематическими скими процессами [Анфимов, 1997]. В данной публикации детально исследованы железистомагнезиальные карбонаты Авзянского рудного района [Ларионов и др., 2006], приуроченные к суранской свите нижнего рифея. Метасоматиты этого района представлены доломитами и Fe-магнезитами Исмакаевского месторождения, а также брейнеритами проявления Богряшка. Здесь отсутствуют как сидероплезиты, крупнейшие месторождения которых (Бакальские) расположены в северной части БМА [Крупенин, 1999; Кузнецов и др., 2005], так и масштабные залежи анкеритов, широко развитые в авзянской свите среднего рифея БМА. Целью исследования является выяснение природы флюидов и реконструкция физико-химических условий метасоматического образования железо-магнезиальной карбонатной минерализации в карбонатных осадочных толшах.

# ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ЖЕЛЕЗИСТО-МАГНЕЗИАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

Fe-Mg карбонатные метасоматиты приурочены к отложениям суранской свиты типового разреза нижнего рифея западной части Ямантауского антиклинория БМА. Отложения суранской свиты являются стратиграфическими аналогами саткинской свиты, возраст которой составляет 1550±30 млн лет [Семихатов и др., 2009]. Осадочные известняки суранской свиты местами интенсивно доломитизированы. Наиболее крупные зоны метасоматоза обнаружены в нижней карбонатной пачке свиты — миньяк-

ской подсвите, выходящей на поверхность в виде субмеридиональной полосы, совпадающей с долиной р. Бол. Авзян (рис. 1).

В 10 км к северу от пос. Верхний Авзян, в месте впадения ручья Богряшка в р. Бол. Авзян, бурением выявлена мощная зона брейнеритовых



**Рис.** 1. Геологическая схема северной части Авзянского рудного района (по [Ларионов, 2003]) и положение Суранского месторождения флюоритов, Исмакаевского месторождения Fe-магнезитов и проявления брейнеритов Богряшка.

1-6 — отложения нижнего рифея, свиты: 1 — большеинзерская, 2, 3 — суранская (2 — миньякская подсвита, 3 — бердагуловская и ангастакская подсвиты), 4 — саткинская, 5 — бакальская, 6 — юшинская; 7–10 — отложения среднего рифея, свиты: 7 — машакская, 8 — зигальгинская, 9 — зигазинокомаровская, 10 — авзянская; 11 — отложения верхнего рифея, зильмердакская свита; 12 — четвертичные отложения; 13 — дайки магматических пород; 14 — границы свит; 15 — тектонические нарушения разного порядка; 16 — Исмакаевское месторождение магнезитов и проявление брейнеритов Богряшка; 17 — Суранское месторождение флюоритов; 18 — реки, 19 — населенный пункт. метасоматитов. Севернее этой зоны (в 10 км), в районе д. Исмакаево, к миньякской подсвите приурочено крупное Исмакаевское месторождение кристаллических магнезитов с запасами до 100 млн т. В 22 км севернее д. Исмакаево, в пределах той же полосы выхода миньякской подсвиты, известно Суранское флюоритовое месторождение и несколько точек флюоритовой минерализации, образующих субмеридиональную зону в десятки км [Крупенин и др., 2012].

Исмакаевское месторождение магнезита находится на крыле Большеинзерской антиклинали. смежной с Кара-Елгинской синклиналью на востоке. Структура месторождения осложнена антиклинальной складкой, увеличивающей приповерхностную часть рудных тел, система крутопадающих разломов СЗ и СВ простирания придает геологической структуре блоковый характер. Магнезиты формируют залежь общей мощностью до 400 м, состоящую из пластообразных тел, разделенных пропластками глинистых сланцев и останцов доломита. Залежь прослежена по простиранию на 1100 м в северном направлении с углом падения 30-50° [Урасина и др., 1993]. В нижней части магнезитовой залежи отмечен силл хлоритизированных габбродолеритов. Магнезиты имеют метасоматические контакты с окружающими метасоматическими доломитами. Внешние границы магнезитовой залежи пересекают реликтовую слоистость окружающих доломитов и подчеркнуты зоной (первые м) развития вкрапленности кристаллов магнезита в околорудных доломитах. В 500 м к северу от контакта с магнезитами удаленные от рудной залежи метасоматические доломиты пересекают слоистость вмещающих известняков [Крупенин и др., 2016]. Метасоматическая колонка, с учетом присутствия силикатных минералов в карбонатных породах, выглядит следующим образом: магнезит ("льдистый" кварц, Mg-хлорит и небольшое количество альбита) доломит+магнезит (мусковит, Mg-хлорит) доломит (мусковит, Fe-Mg-хлорит) — известняк (протолит) (аллотигенные: кварц, калиевый полевой шпат и гидрослюда).

По мере развития метасоматоза происходило замещение калиевого полевого шпата мусковитом в доломитах, а затем мусковита Mg-хлоритом в магнезитах. Магнезиты характеризуются среднезернистой кристаллической структурой: размер изометричных зерен 1–5 мм, редко наблюдаются вытянутые (стрельчатые) кристаллы длиной до 20–30 мм. Характерной особенностью месторождения является повышенное содержание в магнезитовых породах сингенетичного тонкокристаллического серого "льдистого" кварца (до 10%), присутствующего в виде гнезд неправильной формы диаметром до первых дециметров, а также секущих прожилков крупнокристаллического молочно-белого кварца.

Штокоподобное проявление карбонатных Fe-Mg метасоматитов Богряшка имеет мощность 70 м и прослеживается до глубины 313.5 м, (рис. 2) [Нечаев, 1982]. Метасоматиты представ-



Рис. 2. Геологическая схема (а) и разрез (б) проявления Богряшка (по материалам Абзелиловской ГПП). 1, 2 — отложения миньякской подсвиты суранской свиты: 1 — доломиты, 2 — переслаивание песчаников, алевролитов и низкоуглеродистых глинистых сланцев; 3 — кора выветривания; 4 — зона карбонатных метасоматитов; 5 — дайки долеритов; 6 — тектонические нарушения; 7 — карьер по отработке россыпного золота; 8 — топографические высоты; 9 — линия разреза; 10 — скважины и их номера; 11 — точки отбора проб.

лены доломитами, железистыми магнезитами и брейнеритами. Они содержат золотоносную гнездово-прожилковую сульфидную минерализацию, эпигенетичную по отношению к брейнеритам и вкрапленным сульфидам [Мичурин, Шарипова, 2015]. Содержание золота в метасоматитах в среднем составляет 0.2–0.8 г/т и не представляет промышленного интереса. Брейнериты состоят из агрегата зерен (до 1.5 мм) ромбоэдрического облика и зеленовато-серой окраски с бурым оттенком, выделяются сильным стеклянным блеском на фоне мелкокристаллических серых доломитов и подобны гранобластовым среднезернистым Fe-магнезитам Исмакаевского месторождения.

Проявление Богряшка располагается в ядре Большеавзянской антиклинали, осложненной крутопадающими разрывными нарушениями СЗ и СВ направлений, и локализовано на участке сближения двух региональных субмеридиональных разломов — Караташского и Большеавзянского. В зоне рудопроявления прослеживается крупное субширотное разрывное нарушение, которое интерпретируется как отраженный разлом фундамента [Ларионов и др., 2006]. Магматические образования в пределах проявления представлены серией даек габбро-долеритов среднерифейского лапыштинского комплекса [Алексеев и др., 2003]. Дайки (мощность до 5 м) СВ простирания иногда интенсивно метаморфизованы и превращены в карбонат-серицитхлоритовые породы. С востока на отложения нижнего рифея надвинуты вулканогенно-терригенные образования машакского рифтогенного комплекса, сформированного в начале среднего рифея; возраст вулканитов составляет около 1380 млн лет [Пучков, 2010].

### МЕТОДЫ

Для уточнения состава метасоматитов ранее выполнен комплекс исследований, включающих химический, рентгенофазовый и термический анализы [Krupenin et al., 2017]. Расчет содержания FeO в магнезитах и брейнеритах был проведен по значениям межплоскостного расстояния d104 как наиболее чувствительного к изоморфизму Fe–Mg рефлекса [Rozenberg, 1963].

Определение состава карбонатных метасоматитов и регистрация изображений в обратно рассеянных электронах (BSE-изображение) выполнялись на электронно-зондовом микроанализаторе Cameca SX100 с волновыми спектрометрами (ЦКП "Геоаналитик", Екатеринбург). Для калибровки элементов Fe, Mn, Si, Ca, Mg, использовались стандартные образцы сидерит, родонит, диопсид и доломит, соответственно. Пределы обнаружения Si, Mn ниже 0.07 и 0.25%, соответственно (здесь и далее концентрации оксидов в мас. %). Концентрации O и C рассчитаны из условия стехиометрии.

Концентрации химических элементов определялись методом ICP-MS на анализаторе ELAN-9000, Perkin Elmer (ЦКП "Геоаналитик", Екатеринбург) по стандартной методике силикатного растворения с In в качестве внутреннего стандарта.

Флюидные включения (ФВ) изучались на термокриостолике LinkamTHMSC-600, установленном на микроскопе ZeissAxiolab с дально-фокусными объективами OlympusLMPLFLN 50х и 100х (ИГГ УрО РАН). Двусторонние полированные пластинки толщиной 0.2-0.3 мм подвергались криометрическому и термическому анализу по стандартной методике для каждого включения. На первом этапе включение охлаждали до -120°С и постепенно нагревали до достижения низкотемпературной эвтектики для определения солевого состава жидкой фазы [Борисенко, 1977]. По температуре полного таяния льда определялась солёность. Для сравнения всех изученных включений, имеющих сложный и неоднородный солевой состав, был проведен перерасчет солености в мас. % экв. NaCl. Для растворов низкой солености (≤15 мас. % экв. NaCl) использовались данные работы [Bodnar, Vityk, 1994]. Для остальных растворов расчет был получен с учетом данных, приведенных в работе [Bodnar, 1993]. При последующем нагреве тех же включений определялась температура их гомогенизации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

По данным химических анализов, выполненных ранее рентгено-флуоресцентным методом (FeO — мокрая химия), в магнезитах Исмакаевского месторождения содержание FeO варьирует в пределах 2.4—5.6%, в доломитах — 1.0-1.7% [Крупенин и др., 2016]. Концентрации SiO<sub>2</sub> в магнезитах изменяются от 1 до 10%, в доломитах — от 1 до 5%; концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в метасоматитах — в среднем 0.5%. Такие составы подтверждают относительную чистоту карбонатного протолита и отсутствие в нем терригенной примеси. В известняках, являющихся протолитом, а также в удаленных от рудной залежи метасоматических доломитах хондрит-нормированное распределение лантаноидов (рис. 3а) соответствует типичному для кальций-содержащих карбонатов [Bau, Moeller, 1992] и демонстрирует постепенное снижение концентраций от легких РЗЭ (ЛРЗЭ) к тяжелым (ТРЗЭ). Магнезиты Исмакаево, по сравнению с известняками и доломитами, характеризуются пониженным уровнем концентраций почти всех элементов-примесей [Крупенин, Кольцов, 2017], в том числе РЗЭ (см. рис. 36). В магнезитах, по сравнению с метасоматическими доломитами, наблюдается недостаток ЛРЗЭ, кроме того, для них, так же как для околорудных доломитов месторождения, характерна положительная аномалия Еи [Krupenin et al., 2017]. Околорудные доломиты выделяются высокими значениями отношения MgO/CaO, что обусловлено присутствием в них магнезитовой вкрапленности. Сумма РЗЭ в них в несколько раз превышает этот параметр в магнезитах, в большинстве проб наблюдается заметное обогащение лантаноидами средней группы, которое сопровождается характерным





"крышеобразным" профилем распределения РЗЭ (см. рис. 36).

В некоторых пробах из проявления Богряшка установлены карбонатные метасоматиты, близкие по составу Fe-магнезитам Исмакаевского месторождения: они заметно обогащены SiO<sub>2</sub> (до 10%) при низких содержаниях  $Al_2O_3$ (<1%) и характеризуются сравнительно высокими содержаниями FeO (3.9-6.9%). Другие пробы, с более высоким уровнем обогащения FeO (6.9-12.2%), MgO (33.5-37.1%) и незначительным — СаО (0.3–2.0%), соответствуют брейнериту [Krupenin et al., 2017]. В отличие от Исмакаевских магнезитов, брейнериты Богряшки содержат повышенные концентрации пирита, что затрудняет определение в них содержания изоморфного железа. Пирит в брейнерите образует рассеянную вкрапленность и гнезда в виде сростков кубических кристаллов, присутствует в углеродисто-хлоритовом веществе, заполняющем интерстиции кристаллов карбоната. Содержание изоморфного Fe в брейне-





**Рис. 3.** Хондрит-нормированное распределение РЗЭ в карбонатных породах из района Исмакаевского магнезитового месторождения (а, б) и проявления Богряшка (в, г).

а — в известняках (залитые значки) и вмещающих метасоматических доломитах суранской свиты; б — в околорудных доломитах (залитые значки) и магнезитах; в — в Fe-доломитах (А-13478, А-12347, А-12350), брейнеритах (А-12352) и Fe-магнезитах (А-13479); г — в брейнеритах.



**Рис. 4.** Микрофотография карбонатного Fe–Mg метасоматита (проба А-12346) из проявления Богряшка (изображение BSE, Cameca CX-100).

а — агрегат кристаллов брейнерита (серое разных оттенков, точки 8–14 и 16–18), доломита (светло-серое, точки 1–3 и 15) и анкерита (белое, точки 4–7); б — зональные кристаллы брейнерита (все точки), содержание минала FeCO<sub>3</sub> варьирует от 22.48 мол. % (точка 30) до 40.23 мол. % (точка 29).

рите, рассчитанное для 12 проб по значениям межплоскостного расстояния d104, варьирует от 8 до 30 мол. % FeCO<sub>3</sub> [Krupenin et al., 2017].

В Fe-Mg метасоматитах проявления Богряшка не установлено аномальных содержаний элементов-примесей, за исключением высоких концентраций As, Sb и Pb в единичных пробах, которые связаны, скорее всего, с наложенной на брейнериты золотосульфидной минерализацией. Распределение РЗЭ в карбонатных метасоматитах показывает три подтипа: 1) характерное для Са-содержащих минералов, в частности, вмещающих доломитов, удаленных от брейнеритов, с типичным трендом La>Lu (см. рис. 3в); 2) подобное магнезитам Исмакаевского месторождения, с деплетированием ЛРЗЭ (см. рис. 3в, проба А-13479); 3) подобное некоторым околорудным доломитам Исмакаевского месторождения, с "крышеобразным" профилем в области лантаноидов среднего состава (СРЗЭ) от Sm до Ho, с максимумом Gd (см. рис. 3г).

Микровключения доломита в карбонатных метасоматитах представлены агрегатами сложной формы и размерами до нескольких сотен мкм (рис. 4). Брейнерит образует ромбоэдрические кристаллы той же размерности, часто с характерной зональностью, обусловленной неравномерным распределением железа. Анкерит не является распространенным минералом и был диагностирован только в одном случае на границе Fe-доломита и брейнерита (см. рис. 4а). Доложелеза, вариации содержания сидеритового минала составляют от 4.13 до 7.95 мол. %, в анкерите — от 15.22 до 18.72 мол. %, в брейнерите от 13.16 до 45.92 мол. % – (табл. 1, рис. 5). Среднее значение содержания FeCO<sub>3</sub> в брейнеритах около 30 мол. %; содержание MnCO<sub>3</sub> в брейнеритах — 0.10–1.15 мол. %, а в анкеритах — 0.26–1.20 мол. %.

мит характеризуется повышенным содержанием

Соленость первичных флюидных включений (ФВ) в магнезитах Исмакаево (рис. 6а–в) варьирует от 20.7 до 25.8 мас. % экв. NaCl. Темпера-



Рис. 5. Карбонатные минеральные фазы в Fe-Mg метасоматитах (в мол. %) суранской свиты, по данным микрозондового анализа. 1 — известняки суранской свиты; 2–4 — проявление Богряшка: 2 — брейнериты, 3 — анкериты, 4 — доломиты; 5, 6 — Исмакаевское месторождение: 5 — доломиты, 6 — магнезиты. Стрелки показывают направления развития метасоматоза.

# КРУПЕНИН и др.

Минерал	CaCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Сумма				
Проба А-12346										
Dol (9)	47.89	5.58	44.39	0.28	0.00	98.14				
	47.38-48.63	4.13-7,95	40.51-46.46	0.23-0.41	0.00	96.31-99.82				
Brn (30)	0.20	30.15	73.82	0.53	0.02	104.72				
	0.00-0.98	20.62-40.23	64.88-84.02	0.10-1.15	0.00 - 0.08	102.01-106.70				
Ank (4)	50.18	16.79	29.97	0.71	0.02	97.66				
	48.46-51.12	15.38-18.72	26.78-31.53	0.26-1.20	0.00-0.03	95.18-99.13				
Проба А-12346а										
Dol (4)	48.77	6.40	43.73	0.28	0.02	99.20				
	48.35-49.13	5.80-7.12	43.33-44.02	0.23-0.40	0.00-0.06	98.58-99.53				
Brn (24)	0.12	35.08	68.21	0.65	0.03	104.09				
	0.00-0.71	27.08-45.92	57.37-76.42	0.37-0.97	0.00-0.03	102.13-105.59				
Проба А-12347										
Dol (7)	47.81	5.48	44.18	0.18	0.01	97.66				
	47.19-48.04	4.49-6.40	42.94-45.31	0.13-0.29	0.00-0.05	96.27-98.20				
Brn (10)	0.41	21.28	81.81	0.50	0.03	104.02				
	0.14-0.52	13.16-30.29	89.33-71.36	0.24-0.71	0.03-0.06	103.30-102.79				

Таблица 1. Состав метасоматитов рудопроявления Богряшка по данным микрозондового анализа (мол. %)

Примечание. Dol — доломит; Ank — анкерит; Brn — брейнерит; в скобках указано количество проб; в числителе жирным шрифтом выделено среднее содержание минала, в знаменателе — вариации содержаний.

Таблица 2.	Результаты	микротермометр	рии двухфазны	х флюидных	включений в	брейнеритах	рудопроявления
Богряшка							

№ обр.	Т <sub>гом.</sub> *, °С	Т <sub>эвт.</sub> , °С	Т <sub>пл</sub> льда, °С	Катионный состав хлоридов	C, % NaCl	Газ	Наполнение флюида газовой фазой, %	Размер включений, мкм	Форма включе- ний	
А-12342 (5 включений)										
Среднее	157	-54.0	-7.0		10.0		19.0	4.8		
Стандартное отклонение	12	2	1	(Na. Mg?)	1	H <sub>2</sub> O	4	2	Отриц. кристалл	
А-12345 (5 включений)										
Среднее	181	-53.6	-11.0	$C_{2}$ +	14.5		18	6.3	Отриц.	
Стандартное отклонение	28	1	2	(Na. Mg?)	2	H <sub>2</sub> O	5	1	кристалл	
А-12346 (3 включения)										
Среднее	157	-54.6	-11.3	Ca+	15.2	ШО	20	6.9	Отриц. кристалл	
Стандартное отклонение	17	1	1	(Na. Mg?)	1	Н <sub>2</sub> О	6	1	Отриц. кристалл	
А-12348 (З включения)										
Среднее	187	-53.7	-11.2	$C_{2}$ +	15.2		20	7.8		
Стандартное отклонение	6	0	0	(Na. Mg?)	0	H <sub>2</sub> O	0	1	Отриц. кристалл	

Примечание. \*T<sub>гом</sub>, °C — температура гомогенизации газово-жидких включений; Т<sub>эвт</sub>, °C — температура эвтектики; Т<sub>пл.</sub> льда, °C — температура таяния льда; C, % NaCl — соленость в мас. % экв. NaCl.

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ Fe-Mg МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ



**Рис. 6.** Двухфазные флюидные включения в Fe-магнезитах Исмакаевского месторождения (а–в) и брейнеритах проявления Богряшка (г–е). а — в форме отрицательных ромбоэдрических кристаллов (И13-1-2.1); б — разной формы (И13-1-5.2); в — в форме отрицательного ромбоэдрического кристалла (И13-3-2.1): г — сложной формы (А-12342), длина включения 4 мкм;

д — с ромбическим сечением (A-12342-1); е — сложной формы (A-12346-1.1), длина включения 8 мкм.

туры эвтектики ФВ находятся в узком интервале -50.8...-56.2°С [Крупенин, Гараева, 2015]. Температуры гомогенизации двухфазных ФВ укладываются в интервал 184–279°С, при среднем значении 224°С.

Двухфазные ФВ в брейнеритах (см. рис. 6г-е, табл. 2) очень редки, характеризуются интенсивным двупреломлением и очень мелкой размерностью (от 3.7 до 8.2 мкм). В образце кварца (№ 672), отобранном в доломитах миньякской подсвиты (в 300 м западнее штока брейнеритов), изучено 12 двухфазных ФВ размерностью от 7.1 до 17.4 мкм. Форма ФВ в брейнеритах часто соответствует отрицательным ромбоэдрическим микрокристаллам или более слож-

ная, однако в большинстве случаев сечения ромбические (см. рис. 6г-е); в кварце - включения округлые, форма сечений овальная. Значительная часть ФВ приурочена к зонам роста кристаллов и не связана с трещинами, что позволяет считать эти включения сингенетичными процессу образования брейнерита. Температуры плавления льда (эвтектики) находятся в узком интервале -52...-55°С для всех ФВ, соленость — 10–15 мас. % экв. NaCl (см. табл. 2). Степень наполненности газом двухфазных ФВ колеблется от 10 до 30 об. %; подобный низкий уровень является типичным для низкотемпературных условий метасоматического минералообразования. Температуры гомогенизации двухфазных ФВ — 140-227°С.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие брейнеритов проявления Богряшка в карбонатных метасоматитах миньякской пачки суранской свиты, позволяет провести сравнение с Fe-магнезитами Исмакаевского месторождения, расположенного в 10 км севернее и приуроченного к той же структурной зоне и тому же стратиграфическому горизонту. Feмагнезиты Исмакаево образуют крупное месторождение и характеризуются относительно выдержанными концентрациями Mn и Fe (5-8 мол. % FeCO<sub>3</sub>). В проявлении Богряшка карбонатные метасоматиты имеют сложное строение, а концентрации железа широко варьируют (до 45 мол. % FeCO<sub>3</sub>), отражая неравновесный характер Fe-Mg метасоматоза. По низкожелезистым доломитам в Исмакаево образуется Fe-магнезит, а по более железистым доломитам Богряшки — брейнерит (см. рис. 5), что можно объяснить разным содержанием Fe во флюидах, поступавших в карбонатную толщу. Вместе с тем, оба объекта демонстрируют сходное распределение РЗЭ с увеличенной долей средних и тяжелых лантаноидов в составе метасоматических продуктов.

Обнаруженный в пробе А-12436 (см. рис. 4а) анкерит, очевидно, не сингенетичен брейнериту, поскольку для случая их одновременного образования расчетная температура 940°С (по анкерит-сидеритовому термометру [Anovitz, Essene, 1987]) является некорректной. Вероятно, в данном метасоматическом процессе развитие брейнерита происходило непосредственно по доломиту.



**Рис.** 7. Температуры гомогенизации ( $T_{rom}$ , °C) и соленость (мас. % NaCl экв.) двухфазных ФВ в брейнерите проявления Богряшка. Номера образцов: 1 — A-12342; 2 — A-12345; 3 — A-12346; 4 — A-12348.

При анализе данных изучения ФВ в обоих объектах, была установлена высокая соленость флюидов, соответствующая рассолам. Сходные температуры начала плавления льда в интервале -52...-55°С, установленные для всех исследованных нами включений, позволяют, вслед за А.С. Борисенко [1977], интерпретировать их солевой состав как смесь хлоридов кальция, натрия и магния. Интересно отметить, что в ФВ брейнеритов не были установлены температуры начала плавления льда, характерные для хлоридов железа (эвтектика в интервале температур -73...-79°С). Это позволяет заключить, что концентрации железа в составе флюидов не были высокими.

Соленость ФВ, содержащихся в Fe-магнезитах Исмакаево, значительно выше (20.7-25.8 мас. % экв. NaCl), чем в брейнеритах (9.5-17.6 мас. % экв. NaCl). В последних выделяются: относительно слабосоленые ΦB (9-13 мас. % экв. NaCl) — в брейнерите А-12342 и кварце № 672; а также соленые ФВ (13.3-17.6 мас. % экв. NaCl) — в брейнеритах А-12345, А-12346 и А-12348. Вместе с тем, температура гомогенизации включений (144-192°С) не показывает существенных различий (рис. 7), за исключением двух случаев: Т<sub>гом.</sub> = 227°С, в брейнерите и Т<sub>гом.</sub> = 292°С в кварце. Полученные средние значения солености и температуры гомогенизации ФВ позволяют предполагать, что эти параметры связаны обратной зависимостью с содержанием FeO в брейнеритах.

Источником метасоматического флюида при образовании Fe-Mg карбонатных метасоматитов в Авзянском рудном районе являлись захороненные эвапоритовые рассолы [Крупенин, Гараева, 2015]. Последние могли образоваться в перекрывающих миньякскую подсвиту мергельно-глинистых отложениях бердагуловской подсвиты суранской свиты, демонстрирующей признаки эвапоритовой седиментации, в том числе присутствие гипса [Филиппов, 1983; Горожанин, Мичурин, 2008]. В карбонатных метасоматитах проявления Богряшка наиболее широко распространена эпигенетическая изотопно-тяжелая генерация пирита ( $\delta^{34}$ S = 7.9...27.4‰, n = 25) [Мичурин, Шарипова, 2015]. По изотопному составу серы она близка пириту, рассеянному в осадочных породах суранской свиты  $(\delta^{34}S = 8.4...26.6\%, n = 13)$ , в котором наиболее вероятным источником серы являются сульфаты эвапоритов [Мичурин и др., 2009]. В отложениях саткинской свиты — стратиграфического аналога суранской свиты в северной части БМА,

широко развиты прослои брекчий обрушения в результате растворения эвапоритовых минералов, а также псевдоморфозы доломита по гипсу [Крупенин и др., 2011; Крупенин, Мичурин, 2018]. О существовании эвапоритовых обстановок в раннем рифее свидетельствуют конкреции ангидрита и гипса в отложениях Камско-Бельского авлакогена, граничащего с БМА на западе [Иванова, 2002; Кей и др., 2007], а также пирита с изотопным составом S эвапоритового происхождения [Мичурин и др., 2009].

Эвапоритовые рассолы являются крупными аккумуляторами магния [McCaffrey et al., 1987] вследствие высадки из них кальция в составе гипса на начальной стадии эвапоритового процесса. При нисходящей миграции такого рассола, в подсолевых карбонатных толщах возникают условия для низкотемпературного метасоматического образования различных магнезиальных карбонатов, прежде всего доломита [Махнач, 2000; Попов и др., 2016]. Условия формирования крупных скоплений магнезита с участием захороненных эвапоритовых рассолов были реконструированы в последние годы для месторождений магнезита, Fe-магнезита и сидерита в Австрии, Словакии, России (на примере Южно-Уральской провинции) и в Китае (провинция Ляонинь) [Prochaska, 2000; Radvanec et al., 2004; Prochaska, Krupenin, 2013; Jiang et al., 2004].

Вальтер Прохаска на основании сходства геолого-минералогических и изотопно-геохимических признаков руд, высказал предположение о сходном происхождении сидеритовой и магнезитовой минерализации в Восточных Альпах [Prochaska, 2016]. Было показано, что здесь сидериты, так же как магнезиты, формировали метасоматические линзовидные тела с доломитовыми ореолами изменения, а рудообразующие флюиды имели особенности остаточных рассолов. Предполагается, что в позднем триасе, захороненные эвапоритовые рассолы пермского времени были мобилизованы рифтогенными процессами, что привело к образованию магнезита. Первоначально эти флюиды были лишены Fe и обогащены Mg, однако их взаимодействие с вмещающими породами привело к обогащению Fe и образованию Fe-Mg карбонатов.

Для проверки предположения о возможном формировании кристаллических магнезитов в Авзянском рудном районе с участием рассолов было проведено компьютерное физико-химическое моделирование при помощи метода много-

волнового проточного ступенчатого реактора, реализованного в программном комплексе HCh. Результаты моделирования показали, что при нагреве рассола, обладающего более высоким по сравнению с морской водой отношением Mg/Ca и мигрирующего в восстановительных условиях, обменные реакции доломит-магнезит смещаются в сторону образования кристаллического магнезита [Крупенин, Кольцов, 2017]. В Южно-Уральской провинции известны два типа магнезитовых месторождений: саткинские маложелезистые магнезиты и железистые магнезиты Исмакаево, что предполагает различные условия формирования флюида и метасоматической кристаллизации. Эффективному образованию магнезита способствует участие растворов с более высоким по сравнению с морской водой отношением Mg/Ca, то есть эвапоритовых рассолов. В этом случае замещение доломита магнезитом происходит уже при отношениях флюид/порода около 20–30. В случае морской воды требуется значительно большее ее количество при миграции сквозь карбонатные породы ввиду относительно низкого отношения Mg/Ca. Метасоматический флюид, образовавшийся из эвапоритового рассола, мог быть трансформирован двумя способами: в результате взаимодействия с доломитами ("доломитовый раствор") или в результате контакта с толщами сланцев с повышенным содержанием железа ("сланцевый раствор"). При моделировании обоих случаев для создания восстановительной среды и удаления ангидрита из продуктов реакций, добавлялся метан [Крупенин, Кольцов, 2017].

Очевидно, что для образования магнезитовых месторождений исмакаевского подтипа необходимо участие "сланцевого раствора". Метаморфизация погребенного эвапоритового рассола в результате длительного взаимодействия со сланцевым резервуаром приводила к его обогащению Fe, что подтверждается высокой величиной отношения <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr в метасоматитах (в Fe-магнезитах в среднем 0.72410) относительно вмещающих известняков (0.70587) [Крупенин и др., 2016]. Данные Sm–Nd систематики магнезитов Исмакаево подтверждают коровый источник флюида, ответственного за метасоматические преобразования исследуемых пород. С учетом данных о возникновении магнезитового оруденения в конце среднего рифея (около 1250 млн лет назад, по Sm-Nd изотопногеохронологическим данным [Крупенин и др., 2016]) и предположении об одновременном накоплении отложений суранской свиты и ее стратиграфического аналога — саткинской свиты (возраст около 1550 млн лет [Кузнецов и др., 2008]), расчетные значения эпсилон  $Nd_{(1250)}$  составляют в магнезитах от -11.3 до -9.0, что даже ниже значений эпсилон  $Nd_{(1550)}$  во вмещающих известняках миньякской подсвиты -6.4. Низкие отрицательные значения эпсилон Nd указывают на формирование изотопного состава неодима для рудных флюидов в условиях земной коры без участия мантийного источника [Фор, 1989]. Это предполагает длительное и интенсивное взаимодействие метасоматического флюида с терригенными породами в рифейском осадочном бассейне.

Распределение лантаноидов в магнезитах и околорудных доломитах Исмакаево, а также в брейнеритах Богряшки [Krupenin et al., 2017] предполагает длительную историю формирования Fe-Mg-содержащего рассольного флюида. Формирование Fe-магнезитов Исмакаево в конце среднего рифея было приурочено к крупному этапу тектоно-термальной активизации в регионе. С этим этапом в рифейских отложениях БМА было также связано образование седиментационно-эксгаляционных барит-полиметаллических проявлений и месторождений в отложениях авзянской свиты среднего рифея, Суранского селлаит-флюоритового месторождения в миньякской подсвите. Возраст флюоритов Суранского месторождения, образующих несколько генераций. оценивается примерно в 1230 млн лет (Rb-Sr и Sm-Nd методами), а источником флюидов, судя по ряду геохимических индикаторов, являлись захороненные эвапоритовые рассолы [Крупенин и др., 2012]. Таким образом, гидротермально-метасоматические процессы с участием рассолов в раннерифейских отложениях происходили в конце среднего рифея, что предполагает значительную длительность времени захоронения и метаморфизации эвапоритового рассола (не менее 200 млн лет).

Флюориты Суранского месторождения, судя по характеру распределения лантаноидов и повышенному содержанию РЗЭ средней и тяжелой групп, близки карбонатным метасоматитам Исмакаево и Богряшки, что для кальций-содержащего флюорита не вполне типично [Крупенин и др., 2012]. Подобное фракционирование РЗЭ в Са-содержащих минералах могло быть связано с обогащением флюида различными лигандами (H<sub>2</sub>O, F, Cl) с участием гидроксил-иона и повышения основности флюида, в результате чего лантаноиды средней и тяжелой групп более активно подвергаются переотложению [Bau, Moeller, 1992].

Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое нетипичное фракционирование лантаноидов в исследуемых Fe-Mg метасоматитах могло быть связано с особенностями метаморфизма захороненных рассолов. Поскольку изотопно-геохимические данные подтверждают факт взаимодействия рассолов с терригенными глинистыми вмещающими породами, рассмотрим распределение лантаноидов в Fe-Mg метасоматитах, в сравнении с их распределением в глинистых сланцах, приняв в качестве эталона для нормирования пост-архейский австралийский сланец (PAAS, по [Тейлор, Мак-Леннан, 1988]).

Средние значения основных параметров распределения РЗЭ в литотипах пород обоих метасоматических объектов приведены в таблице 3.

Параметры			Исмакаево	Богряшка				
	Sl	Cal	Dol	Dol-ore	Mgs	Dol	Mgs	Brn
Сумма РЗЭ, г/т	217.62	41.22	16.44	100.94	9.36	19.08	10.06	13.63
δΕυ	0.89	1.31	1.29	2.10	1.85	1.29	1.57	1.47
δCe	0.96	0.96	0.95	1.31	1.06	0.94	0.86	0.94
(La/Yb)N	1.21	1.22	0.89	0.33	0.25	1.00	0.43	0.08
(Gd/Yb)N	1.15	1.29	1.46	3.05	1.92	1.93	3.06	2.04
(La/Sm)N	1.00	1.04	0.70	0.13	0.17	0.63	0.20	0.08
Количество проб	1	3	9	4	17	3	1	10

**Таблица 3.** Средние значения параметров распределения PAAS-нормированных РЗЭ в карбонатных породах и метасоматитах Авзянского рудного района

Примечание. Sl — глинистый сланец суранской свиты (проба 339); Cal — известняк; Dol — доломит; Dol-ore — доломит околорудный; Mgs — магнезит; Brn — брейнерит;  $\delta Eu = EuN/(SmN \times GdN)^{0.5}$  — величина европиевой аномалии;  $\delta Ce = CeN/(LaN \times PrN)^{0.5}$  — величина цериевой аномалии; N — использованы PAAS-нормированные значения.

Принятому нами эталону полностью соответствует глинистый сланец из миньякской подсвиты (рис. 8, проба 339), все нормированные параметры которого близки к 1. В этом отношении с ним сходен осадочный известняк миньякской подсвиты (см. рис. 8, проба И-2-3), который являлся протолитом для Fe-Mg метасоматитов, однако в нем, так же как и в других карбонатах, концентрации лантаноидов достаточно низкие. Метасоматические доломиты, расположенные на значительном удалении от метасоматических магнезитов (см. рис. 8, проба 336-1-1), характеризуются слабым деплетированием ЛРЗЭ (параметры La/Yb и La/Sm ниже <1) и относительно слабым возрастанием положительной аномалии европия ( $\delta Eu = 1.29$ ). Снижение содержаний ЛРЗЭ в доломитах по сравнению с кальцитом, обусловлено близким сходством эффективных ионных радиусов лантана и кальция, в то время как катионы магния и железа, занимающие более половины катионных позиций в кристаллохимической структуре доломита, близки в этом отношении к катионам лютеция [Shannon, 1976]. Таким образом, Саминералы при первичной кристаллизации более склонны к накоплению ЛРЗЭ, а минералы магния и железа — ТРЗЭ [Morgan, Wandless, 1980; Bau, Moeller, 1992]. Положительная аномалия европия резко возрастает в околорудных доломитах (см. рис. 8, проба Im-4) и Fe-магнезитах (см. рис. 8, проба К-15), демонстрирующих "крышеобразный" профиль распределения (средние значения бЕи составляют 2.1 и 1.85). В метасоматитах обоих объектов отмечается заметное снижение концентраций ЛРЗЭ (средние значения La/Yb и La/Sm 0.08-0.43), а в магнезитах — относительный прирост содержаний ТРЗЭ, что, по-видимому, является результатом минералогического контроля. Положительная аномалия Eu, сопровождающаяся возрастанием содержаний церия в околорудных доломитах Исмакаево, свидетельствует о резко восстановительной среде минералообразования, что подтверждается высоким содержанием пирита в продуктах метасоматоза. Подобные аномалии европия и церия могли быть обусловлены также и высокой температурой флюидов (>250°С [Bau, Moeller, 1992]), однако полученные нами значения температуры гомогенизации ФВ не подтверждают этой связи. Можно предположить, что минералообразование происходило на стадии остывания высокотемпературных флюидов. В брейнеритах Богряшки также наблюдается положительная аномалия Eu, а концентрации СРЗЭ и ТРЗЭ очень высокие (см. рис. 8, проба



La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

Рис. 8. РААЅ-нормированное распределение РЗЭ в осадочных породах и карбонатных метасоматитах миньякской подсвиты Авзянского рудного района. 339 — глинистый сланец; 336-1-1 — доломит; И-2-3 — известняк (протолит); Іт-4 — околорудный доломит с примесью магнезита, Исмакаевское магнезитовое месторождение; К-15 — магнезит Исмакаевского месторождения; А-12342 — брейнерит, проявление Богряшка.

А-12342). Вероятно, помимо минералогического контроля в распределении этих элементов, объясняющего относительное обогащение метасоматических продуктов ТРЗЭ, существовал также и дополнительный привнос СРЗЭ и ТРЗЭ, обусловленный обогащением флюидов лигандами. Это подтверждается очень высокими значениями отношения Gd/Yb (1.92-3.06) в метасоматитах обоих объектов по сравнению с вмещающими породами (1.15-1.29, см. табл. 3). Таким образом, вместе с возрастанием степени железистости (доломит-Fe-магнезит-брейнерит) в продуктах метасоматоза, в них заметно активизировалось фракционирование лантаноидов. "Крышеобразный" профиль распределения с относительным накоплением СРЗЭ и ТРЗЭ свидетельствует о ремобилизации именно этих лантаноидов флюидами, их переносе в составе лигандов и обогащении ими продуктов метасоматоза.

Процесс формирования Fe—Mg метасоматитов в миньякской карбонатной подсвите представляется следующим образом. В результате метасоматической миграции флюидов сквозь известняковую толщу, во фронтальной зоне распространения флюида формировалась мощная зона доломитизации, а затем — железистый магнезит, который мог образовываться как в процессе нагрева, так и в начале остывания флюида ("сланцевого раствора"). Образование брейнеритов может быть рассмотрено как результат поступления рассолов в ту часть карбонатной толщи, которая контактировала со сланцами и представляла собой тыловую зону метасоматоза. Как мы предполагаем, эта зона соответствовала проявлению Богряшка. Физико-химическое моделирование показывает, что в режиме остывания флюида, происходящего из сланцевого источника, железистость магнезита в магнезитовой зоне возрастает до нескольких мол. %, а в ее тыловой части, прилегающей к сланцам — до 50 мол. % [Крупенин, Кольцов, 2017]. Метасоматоз происходил при низких температурах: около 220°С в районе Исмакаево и 140–190°С в районе проявления Богряшка. Высокое содержание железа в брейнеритах и более низкотемпературные условия их образования хорошо согласуются с модельными расчетами.

Сравнительный анализ месторождений кристаллического магнезита и Fe-Mg карбонатов (в том числе сидерита), приуроченных к терригенно-карбонатным осадочным комплексам протерозоя — мезозоя в различных регионах мира, позволяет отметить их сходство по ряду геолого-геохимических параметров. Прежде всего, это проявление отчетливых признаков метасоматического образования рудных тел, которые, даже в случае пластообразной формы, всегда имеют секущие контакты с вмещающими карбонатными породами. Вокруг залежей всегда присутствуют ореолы доломитизации различной мощности [Pohl, 1989; Prochaska, 2016]. Относительно недавно выяснилось, что флюиды, образовавшие Fe-Mg метасоматические карбонаты в терригенно-карбонатных толщах, проявляют геохимические признаки крепких эвапоритовых рассолов (высокие концентрации брома и хлора). Впервые это было показано для месторождений магнезита и сидерита Граувакковой зоны в палеозойских толщах Восточных Альп (девон Брайтенау, карбон Сунка и Вайча в Австрии [Prochaska, 2000; Ebner et al., 2004]) и Западных Карпат (карбон Хнушты, Елшавы, Медведии в Словакии [Radvanec, Prochaska, 2001; Hurai et al., 2008]). Рассольная природа флюидов, сформировавших месторождения магнезитов и железистых карбонатов в докембрийских толщах, была обоснована для раннепротерозойских кристаллических магнезитов Ляонинь в Китае [Jiang et al., 2004], мезопротерозойских магнезитов Южно-Уральской провинции в России [Prochaska, Krupenin, 2013] и месторождения Рам-Джангл в Австралии [Aharon, 1988] и для ряда других регионов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. К одному и тому же горизонту известняков суранской свиты нижнего рифея приуроче-

ны Fe-магнезиты Исмакаевского месторождения и брейнериты проявления Богряшка. Широкий диапазон насыщения брейнеритов железом (10–40 мол. % FeCO<sub>3</sub>) указывает на неравновесный характер процесса железисто-магнезиального метасоматоза. Развитие брейнерита происходило непосредственно по доломиту, без образования заметных количеств анкерита как промежуточной фазы метасоматического процесса.

- 2. Флюил. сформировавший Fe-магнезиты и брейнериты, представлял собой рассол хлоридов Ca, Na и Mg и содержал примесь Fe. Для рассола, образовавшего Fe-магнезит, минерализация оценивается в 20-26 мас. % экв. NaCl, а минимальная температура минералообразования — 220°С; для рассола, образовавшего брейнерит, характерны вариации солености от 10 до 14-15 мас. % экв. NaCl; средние температуры гомогенизации флюидных включений в брейнерите, указывающие на температуру его образования -140–190°С. Особенности распределения РЗЭ (положительные аномалии Се и Eu) в исследованных Fe-Mg карбонатных метасоматитах указывают на восстановительный режим минералообразования и позволяют предполагать значительную длительность времени формирования флюидов и их метаморфизации (обогащения РЗЭ средней и тяжелой групп), что подтверждается изотопными Sr-Nd данными.
- 3. Метасоматический флюид сформировался в результате катагенетической эволюции захороненного в терригенной глинистой толще (сланцевом резервуаре) эвапоритового рассола, метаморфизация которого привела к трансформации высокомагнезиального состава в железисто-магнезиальный. Брейнериты являются конечным членом метасоматической последовательности: известняк→доломит→ Fe-магнезит→брейнерит, образованной в режиме остывания флюида. В тыловой зоне распространения флюида, примыкающей к сланцам, произошло образование брейнерита (район проявления Богряшка), а при миграции флюида сквозь карбонатную толщу — железистого магнезита (Исмакаевское месторождение).
- 4. Полученные в настоящей работе параметры железистости брейнеритов, а также данные о солевом составе и температурах гомогенизации флюидных включений, представляют ценность для понимания закономерностей

низкотемпературного Fe-Mg метасоматоза в карбонатных породах.

Сравнение изотопно-геохимических характеристик Fe-Mg карбонатных метасоматитов, развитых в рифейских известняках Урала и аналогичных железисто-магнезиальных карбонатов в других регионах позволяет предполагать их формирование в результате разгрузки эпигенетического Fe-Mg флюида, образованного при эволюции захороненных магнезиальных рассолов в терригенных и/или вулканогенных вмещающих толщах.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИГГ УрО РАН Д. В. Киселёвой и Н. В. Чередниченко за выполнение анализов методом ICP-MS, О. Ю. Мельничуку за помощь в обработке геохимических данных.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках темы № АААА-А18-118052590027-2 государственного задания ИГГ УрО РАН и темы № АААА-А17-117080110034-2 государственного задания ИГ УФИЦ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев А. А., Алексеева Г. В., Ковалев С. Г. Дифференцированные интрузии западного склона Урала. Уфа: Гилем, 2003. 171 с.

Анфимов Л. В. Литогенез в рифейских осадочных толщах Башкирского мегантиклинория (Ю. Урал). Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1997. 290 с.

Борисенко А. С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1977. № 8. С. 16–27.

Горожанин В. М., Мичурин С. В. Литологические и изотопно-геохимические признаки эвапоритовых обстановок в раннем рифее Южного Урала // Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ. 2008. № 12. С. 102–108.

Иванова Т. В., Масагутов Р. Х., Андреев Ю. В. Литологические толщи-реперы в составе рифейских отложений платформенного Башкортостана // Минеральносырьевая база Республики Башкортостан: реальность и перспектива // Материалы Республиканской научно-практической конференции (Уфа, 5–6 апреля 2002 г.) Уфа: Тау, 2002. С. 155–170.

Кей Л. С., Крофорд Д. С., Бартли Д. К. и др. С- и Sr-изотопная хемостратиграфия как инструмент для уточнения возраста рифейских отложений Камско-Бельского авлакогена Восточно-Европейской платформы // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2007. № 1. С. 15–34.

*Крупенин М. Т.* Условия формирования сидеритоносной бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал). Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 256 с.

Крупенин М. Т., Гараева А.А. Источники флюидов для метасоматических магнезитов Исмакаевского месторождения Южно-Уральской провинции (термокриометрия флюидных включений) // Литосфера. 2015. № 2. С. 133–139.

*Крупенин М. Т., Кольцов А. Б.* Геологическое строение, состав и физико-химическая модель формирования месторождений кристаллического магнезита Южного Урала // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59. № 1. С. 17–40.

Крупенин М. Т., Кузнецов А. Б., Крылов Д. П., Маслов А. В. Стабильные изотопы углерода и кислорода как индикаторы магнезиального метасоматоза в отложениях нижнего рифея Южного Урала // ДАН. 2011. Т. 439. № 5. С. 660–664.

Крупенин М. Т., Кузнецов А. Б., Константинова Г. В. Сравнительная Sr—Nd систематика и распределение РЗЭ в типовых магнезитовых месторождениях нижнего рифея Южно-Уральской провинции // Литосфера. 2016. № 5. С. 58–80.

Крупенин М. Т., Мичурин С. В. Индикаторные изотопно-геохимические характеристики сульфидов из Саткинского магнезитового месторождения (Южно-Уральская провинция) // ДАН. 2018. Т. 478. № 3. С. 328–331.

Крупенин М. Т., Прохаска В., Ронкин Ю. Л. Стадийность образования флюоритов месторождения Суран (Башкирский мегантиклинорий) по данным изучения лантаноидов, флюидных включений и Sr–Nd систематики // Литосфера. 2012. № 5. С. 126–144.

Кузнецов А. Б., Крупенин М. Т., Овчинникова Г. В. и др. Формирование и преобразование карбонатных пород и сидеритовых руд бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал): Sr-изотопная характеристика и Pb—Pb возраст // Литология и полез. ископаемые. 2005. № 3. С. 227–249.

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. Геол. корреляция. 2008. Т. 16. № 2. С. 16-34.

*Ларионов Н. Н.* Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Южно-Уральская серия. Лист N-40-XXII (Тукан). Уфа: МПР РФ, 2003.

Ларионов Н. Н., Бергазов И. Р., Генина Л. А. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200000. Лист N-40-XXII (объяснительная записка). Уфа, 2006. 185 с.

*Махнач А.А.* Стадиальный анализ литогенеза. Минск: БГУ, 2000. 255 с.

*Мичурин С. В., Ковалев С. Г., Горожанин В. М.* Генезис сульфатов и сульфидов в нижнерифейских отложениях Камско-Бельского авлакогена и Башкирского мегантиклинория. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2009. 192 с.

*Мичурин С. В., Шарипова А.А.* Изотопно-геохимические особенности рудопроявления золота Богряшка (Южный Урал) // Геологический сборник. 2015. № 12. С. 144–158.

*Нечаев В. П.* Особенности гидротермально-метасоматического процесса на некоторых золоторудных проявлениях западного склона Южного Урала // Вопросы минералогии, геохимии и генезиса полезных ископаемых Южного Урала. Уфа: БФАН СССР, 1982. С. 52–56.

Попов В. Г., Абдрахманов Р. Ф., Пучков В. Н. Геодинамика и геохимия процессов плотностной конвекции в Восточно-Европейском эвапоритовом палеобассейне // Литосфера. 2016. № 3. С. 47–67.

*Пучков В. Н.* Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. 280 с.

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

Стратотип рифея. Стратиграфия. Геохронология. М.: Наука, 1983. 184 с.

*Тейлор С. Р., Мак-Леннан С. М.* Континентальная кора, ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

*Урасина Л. П., Другалева Т.А., Смолин П. П.* Главнейшие магнезитовые месторождения. М.: Наука, 1993. 157 с.

*Филиппов В.А.* Формационные комплексы Башкирского мегантиклинория и их металлогения // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 4. С. 935–938.

Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989. 589 с.

*Aharon P.* A Stable-isotope study of magnesites from the Rum Jungle Uranium Field, Australia: Implications for the origin of strata-bound massive magnesites // Chem. Geol. 1988. V. 69. P. 127–145.

Annovitz L. M., Essene E. J. Phase equilibria in the system  $CaCO_3-MgCO_3-FeCO_3$  // J. Petrol. 1987. V. 28 (2). P. 389-414.

*Bau M., Moeller P.* Rare-earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Miner. Petrol. 1992. V. 45. P. 231–246.

*Bodnar R. J.* Revised equation and table for determining the freezing point depression of  $H_2O$ -NaCl solutions // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1993. V. 57. P. 683–684.

*Bodnar R. J., Vityk M. O.* Interpretation of microterhrmometric data for H<sub>2</sub>O–NaCl fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and application / Eds B. De Vivo, M. L. Frezzotti. Pontignano: Siena, 1994. P. 281–283. *Ebner F., Prochaska W., Troby J. et al.* Carbonate-hosted sparry magnesite of Greywacke zone, Austria / Eastern Alp // Acta Petrol. Sin. 2004. V. 20. P. 791–802.

*Hurai V., Lexa O., Schulmann K. et al.* Mobilization of ore fluids during Alpine metamorphism: evidence from hydrothermal veins in the Variscan basement of Western Carpathians, Slovakia // Geofluids. 2008. V. 8. P. 181–207.

*Jiang S. Y., Chen C. X., Chen Y. Q. et al.* Geochemistry and genetic model for the giant magnesite deposits in the eastern Liaoning province, China // Acta Petrol. Sin. 2004. V. 20. P. 765–772.

*Krupenin M. T., Michurin S. V., Sharipova A.A. et al.* Mineralogical and Geochemical Features of Magnesia-Ferruginous Carbonates of the Avzyan Ore Region of the Southern Ural in Connection With Metasomathosis Regularities // News of the Ural State Mining University. 2017. V. 2. 34–42.

*McCaffrey M.A., Lazar B., Holland H.D.* The evaporation path of seawater and the coprecipitation of  $Br^-$  and  $K^+$  with halite // J. Sediment. Petrol. 1987. V. 57. No 5. P. 928–937.

*Morgan J. W., Wandless G.A.* Rare earth elements in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control // Geochim. et Cosmochim Acta. 1980. V. 44. P. 973–980

*Pohl W.* Comparative geology of magnesite deposits and occurrences // Magnesite — geology, mineralogy, geochemistry, formation of Mg-carbonates. Monograph Series on Mineral Deposits 28 / Ed. P. Möller. Stuttgart: Gebr. Borntraeger Verlagsbuchhandlung, Science Publishers, 1989. P. 1–13.

*Prochaska W.* Magnesite and talc deposits in Austria // Mineralia Slovaca. 2000. V. 32. P. 543–548.

*Prochaska W.* Genetic concepts on the formation of the Austrian magnesite and siderite mineralizations in the Eastern Alps of Austria // Geologia Croatica. 2016. V. 69 (1). P. 31–38.

*Prochaska W., Krupenin M. T.* Evidence of Inclusion Fluid Chemistry for the Formation of Magnesite and Siderite Deposits in the Southern Urals // Mineral. Petrol. 2013. V. 107. № 1. P. 53–65.

*Radvanec M., Kodera P., Prochaska W.* Mineralogy, fluid inclusion and C, O, Sr isotopestudy of the Kosice-Medvedia magnesite deposit, Western Slovakia // Acta Petrologica Sinica. 2004. V. 20. № 4. P. 855–876

*Radvanec M., Prochaska W.* Successive replacement of Upper Carboniferous calcite to dolomite and magnesite in Dubrava magnesite deposit (Western Carpatioans, Slovakia) // Mineralia Slovaca. 2001. V. 33. P. 517–525.

*Rosenberg P. E.* Synthetic solid solutions in the systems  $MgCO_3$ -FeCO<sub>3</sub> and  $MnCO_3$ -FeCO<sub>3</sub> // Am. Mineral. 1963. V. 48. No 11–12. P. 1396–1400.

*Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. 1976. V. 32. P. 751–767.

# CONDITIONS FOR THE FORMATION OF Fe-Mg METASOMATIC CARBONATES IN THE LOWER RIPHEAN TERRIGENOUS-CARBONATE SEDIMENTS OF THE SOUTHERN URALS

M. T. Krupenin<sup>1, \*</sup>, S. V. Michurin<sup>2, \*\*</sup>, A. A. Sharipova<sup>2</sup>, A. A. Garayeva<sup>1</sup>, D. A. Zamyatin<sup>1</sup>, T. Ya. Gulyaeva<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Institute of Geology and Geochemistry. Academician A. N. Zavaritsky UB RAS, Academician Vonsovsky str., 15, Yekaterinburg, 620016 Russia
<sup>2</sup> Institute of Geology UFIC RAS, K. Marx str. 16/1, Ufa, 450000 Russia \*E-mail: krupenin@igg.uran.ru \*\*E-mail: s\_michurin@mail.ru

Received April 20, 2018

Fe–Mg carbonate metasomatites in the limestones of the Suran suite of the Lower Riphean in the Avzyansky ore district of the Bashkir meganticlinorium are represented by large deposits of Fe-magnesite (Ismakaevo deposit) and breinerite stocks (Bogryashka deposit). The metasomatic zonality is represented by a series of limestone – dolomite – Fe-magnesite (breinerite). Ferrous magnesite contains up to 8 mol. % FeCO<sub>3</sub>. In breinerite iron saturation varies from 10 to 45 mol. % FeCO<sub>3</sub>. The metasomatic fluid was a brine of Ca, Na, Mg chlorides with an impurity of Fe, and was connected with the remobilization processes of evaporite brines buried in sediments of the Lower Riphean. The salinity and homogenization temperature of fluid inclusions in magnesites are in the range of 20-26% eq. NaCl and  $200-240^{\circ}$ C, and in breinerites – 10-15% eq. NaCl and  $140-190^{\circ}$ C, respectively. The interaction of fluid with terrigenous rocks in the tectonically active zone of the Mashak riftogenic graben led to the enrichment of various ligands and more active hydrothermal redeposition in the metasomatic products of medium and heavy lanthanides. During the migration of fluid through the limestone unite in the cooling process, Fe-magnesite of the Ismakaevo deposit was formed in the frontal zone, and the breinerite of Bogryashka deposit – in the rear zone adjacent to the shale source of brine.

Keywords: Riphean, carbonate rocks, dolomite, magnesite, breinerite, metasomatism, lanthanides, brines.

**DOI:** 10.31857/S0024-497X20193262-277