

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КАЛЬЦИТЕ Au-Cu-ПОРФИРОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КУТУЕВСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ) ПО ДАННЫМ LA-ICP-MS

© 2022 г. С. Е. Знаменский^а, *, Д. А. Артемьев^б, **, Н. Н. Анкушева^б, ***

^аИнститут геологии УФИЦ РАН, ул. К. Маркса, 16/2, Уфа, 450077 Россия

^бИнститут минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Ильменский заповедник, 1, Миасс, 456317 Россия

*e-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru

**e-mail: artemyev@mineralogy.ru

***e-mail: ankusheva@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2021 г.

После доработки 18.12.2021 г.

Принята к публикации 20.12.2021 г.

Приведены новые данные по составу редких элементов (РЗЭ, Y, Sr) в кальците штокверковых Au-Cu-порфировых руд и во вмещающих породах Кутуевского рудопроявления (Южный Урал). В кальците содержание редких элементов определено методом LA-ICP-MS, в интрузивных породах и офикальцитах – методом ICP-MS. Установлено, что концентрации и спектры РЗЭ в кальците существенно варьируют в зависимости от положения рудной минерализации в метасоматическом ореоле. В рудах, залегающих в центральной части интрузивного тела габбро-диоритов и диоритов в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, преобладает кальцит, по уровню концентраций и характеру распределения РЗЭ сопоставимый с интрузивными породами. Предполагается, что при его формировании РЗЭ были в основном заимствованы флюидом из интрузивных пород. Кальцит в рудах, развитых в восточной эндоконтактной зоне интрузивного массива в биотит-эпидот-хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, отличается аномально низкими содержаниями РЗЭ. Наиболее вероятным источником лантаноидов для кальцита такого состава являлся карбонатный цемент офикальцитов. На фракционирование РЗЭ оказала влияние температура флюида. Во время кристаллизации кальцита температура минералообразующей системы превышала 250°C, в связи с чем, во флюиде доминировал Eu^{+2} и существовал восстановительный режим.

Ключевые слова: Южный Урал, Au-Cu-порфировая минерализация, рудообразующий флюид, редкоземельные элементы, аномалии Eu и Ce

DOI: 10.31857/S0016752522090102

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение природы минералообразующего флюида и его отдельных компонентов является фундаментальной проблемой рудной геологии. Для ее решения проводится изучение соотношений стабильных изотопов в минералах руд и окорудных метасоматитов. В последние годы стали широко использоваться также данные по распределению РЗЭ. К числу информативных относятся модели лантаноидов в карбонатных минералах (Прокофьев и др. 2010; Debruyne et al., 2016; Znamenskii et al., 2020; и др.). Исследования геохимии РЗЭ в карбонатах порфировых месторождений выполнены в весьма ограниченных объемах. В качестве редкого примера использования спектров распределения РЗЭ в кальците для определения физико-химических параметров и источников минералообразующего флюида можно привести работу А. Абедини с соавторами

(Abedini et al., 2016). В значительной степени это обусловлено тем, что карбонатные минералы на объектах порфирового семейства, особенно связанных с известково-щелочными гранитоидами, имеют незначительное распространение и формировались, главным образом, на поздних стадиях во внешних ореолах пропиловых изменений (Cooke et al., 2014; Sillitoe, 2010; и др.)

В зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале расположено несколько Cu- и Au-порфировых месторождений и рудопроявлений, которые связаны с известково-щелочными гранитоидами, образовавшимися в раннем девоне на начальных стадиях развития Магнитогорской энсиматической островной дуги (Грабежев, Ронкин, 2011; Знаменский и др., 2019б). К их числу относится перспективное Кутуевское Au-Cu-порфировое рудопроявление. Отличительной минералогической особенностью порфировых проявлений зо-

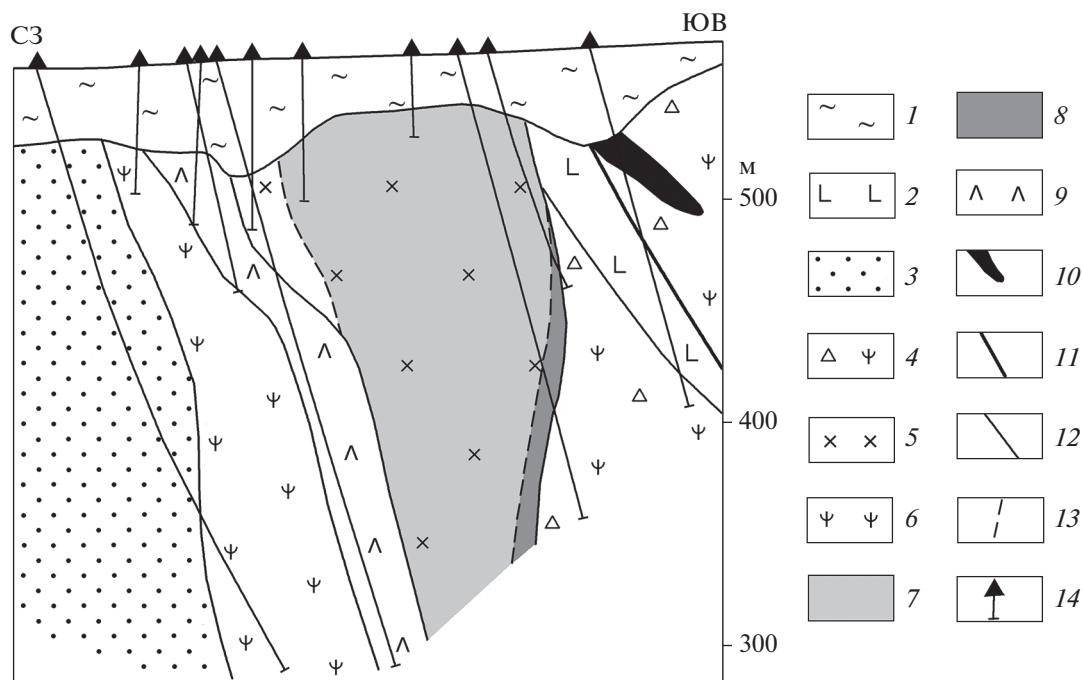


Рис. 1. Геологический разрез Кутуевского рудопоявления (составлен с использованием данных Учалинского филиала ОАО «Башкиргеология»). Условные обозначения: 1 – кора выветривания; 2 – базальты и долерито-базальты; 3 – терригенно-тефроидные гравелиты, песчаники, алевролиты, яшмоиды и обломочные известняки; 4 – серпентинитокластические брекчи и офикальциты; 5 – габбро-диориты и диориты; 6 – серпентиниты; 7 – хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты; 8 – биотит-эпидот-хлорит-серицит-кварцевые метасоматиты; 9 – листвениты; 10 – колчеданная руда пирит-пирротин-халькопиритового состава; 11 – разломы; 12 – геологические границы; 13 – границы зон метасоматических изменений; 14 – скважины.

ны Главного Уральского разлома, как и, в целом, медно-порфировых месторождений Южного Урала, связанных с надсубдукционными гранитоидами девонского возраста, является присутствие в рудах и околорудных метасоматитах в значительных количествах карбонатных минералов (Грабежев, 2009; Знаменский и др., 2020; и др.). Ранее нами выполнено изучение содержаний РЗЭ с использованием метода ICP-MS в ограниченном количестве монофракций кальцита, отобранных из руд Кутуевского рудопоявления (Знаменский и др., 2021). Был сделан предварительный вывод о том, что РЗЭ поступали в рудобразующий флюид в основном из магматического источника и, возможно, частично экстрагировались из пород, вмещающих рудоносную интрузию. В настоящей статье приведены новые данные по распределению РЗЭ в кальците, полученные с помощью лазерного пробоотбора и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Результаты исследований позволили существенно уточнить источники РЗЭ в минералообразующем флюиде.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУДОПРОЯВЛЕНИЯ

Структура рудопоявления представляет собой пакет тектонических пластин, круто падаю-

щих на восток (рис. 1). Отдельные пластины сложены терригенно-тефроидными породами с прослоями обломочных известняков и яшмоидов (D_{1lh}), массивными серпентинитами, серпентинитокластическими осадочными брекчиями эдафогенного типа, местами перекрытыми толщей долерито-базальтов и базальтов. В горизонтах серпентинитокластических брекчий присутствуют офикальциты, которые состоят из обломков серпентинитов лизардит-хризотилового состава, сцементированных карбонатным материалом. На восточном фланге рудопоявления среди оталькованных и карбонатизированных серпентинитокластических брекчий локализовано небольшая залежь массивных колчеданных руд пирит-пирротин-халькопиритового состава.

Стратифицированные породы прорваны серией даек и дайкообразных тел, состав которых варьирует от толеитовых габбро до известково-щелочных кварцевых диоритов. Эффузивные и интрузивные породы рудопоявления по геохимическим параметрам близки к вулканитам баймак-бурибаевской свиты (D_{1e_1}), слагающим в пределах Магнитогорской палеоостроводужной системы фронтальную дугу (Знаменский и др., 2019б).

Зона Au-Cu-порфировой минерализации приурочена к наиболее крупному телу габбро-диоритов и диоритов. Она представлена сульфидно (пи-

рит-халькопирит-пирротин-сфалерит)-кальцит-кварцевыми прожилками. Кварц отлагался позднее кальцита и нередко образует по нему псевдоморфозы. Околорудные метасоматиты имеют хлорит-серицит-кварцевый состав иногда с примесью карбоната. В восточной эндоконтактной зоне рудоносной интрузии в околорудном ореоле также присутствуют биотит и эпидот. Вдоль западного экзоконтакта интрузии развиты листвениты фуксит-карбонат-кварцевого состава. Они сформировались позднее Au-Cu-порфировой минерализации.

По данным микротермометрических исследований (Знаменский и др., 2019а), флюидные включения в кальците рудных прожилков, локализованных в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах (кальцит CaI), гомогенизируются при T 220–270°C. Кальцит рудных прожилков, развитых в околорудных метасоматитах с эпидотом и биотитом (кальцит CaII), характеризуется более высокими температурами гомогенизации флюидных включений, которые составляют 260–300°C. Флюидные включения в кварце рудных прожилков, независимо от их положения в околорудном ореоле, гомогенизируются при T 220–270°C. Формирование кальцита и кварца происходило из Ca–Mg–Na(K) водно-хлоридного флюида с соленостью 6–12 мас. % NaCl-экв.

МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение химического состава кальцита CaI и CaII выполнено с помощью метода лазерной абляции и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7700х и лазерной приставкой New Wave Research UP-213 в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, аналитик Д.А. Артемьев). Параметры лазера: энергия пучка – 15–17 Дж/см², частота повторения импульсов 10–15 Hz, диаметр пятна абляции – 100 мкм, преабляции – 110 мкм, несущий газ – He, скорость потока – 0.65 л/мин. Время работы лазера: 10 с (преабляция) + 30 с (холостой ход) + 60 с (время анализа). Параметры масс-спектрометра: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока 1.05 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась по внешнему эталону NIST SRM-612. Уровень молекулярных оксидов (²³²Th¹⁶O/²³²Th) поддерживался на уровне ниже 0.3%. Соотношение ²³⁸U/²³²Th при настройке по NIST SRM-612 было близко 1 : 1. Время интегрирования составляло 10–30 мс. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты стекол – NIST SRM-612 и USGS MACS-3. Расчет производился в программе Iolite с использованием ⁴³Ca в качестве внутреннего стандарта.

По результатам измерений установлено, что кальцит CaI и CaII, имеющие близкие содержания Ca, Mg, Fe, Mn и Ba, различаются по концентрациям P3Э, Sr и Y (табл. 1). В них обнаружены (г/т): 385000–394000 Ca, 24.16–66.8 Mg, 174.9–235.6 Fe, 162.4–594 Mn и 0.41–20.5 Ba. Содержания Sr и Y (г/т) в кальците CaI составляет 234.9–636 и 1.7–28.49, в кальците CaII – 1709–2346 и 0.1211–0.349, соответственно.

Суммарные содержания P3Э в кальците CaI варьируют в интервале от 1.655 до 62.195 г/т. Спектры распределения P3Э обогащены в основном легкими лантаноидами ($La_N/Yb_N = 0.58–2.78$) и характеризуются небольшими негативными аномалиями Ce ($Ce/Ce^* = 0.83–0.95$), а также отсутствием или наличием негативных аномалий Eu ($Eu/Eu^* = 0.24–1.02$). Значения La_N/Sm_N составляют 1.09–1.65, $Gd_N/Yb_N = 0.62–1.46$, $La_N/Lu_N = 0.31–2.2$, $Yb/Ca = 1 \times 10^{-7}–1.4 \times 10^{-6}$, $Yb/La = 0.21–0.99$, $Y/No = 36.8–41.9$, $La/No = 3.1–12$.

Кальцит CaII имеет аномально низкие содержания P3Э ($\Sigma P3Э = 0.1457–0.3413$ г/т). Тренды распределения P3Э характеризуются накоплением легких лантаноидов ($La_N/Yb_N = 1.06–4.58$), негативными аномалиями Ce ($Ce/Ce^* = 0.47–0.84$) и положительными Eu ($Eu/Eu^* = 3.68–12.55$). Значения La_N/Sm_N равны 0.85–6.91, $Gd_N/Yb_N = 0.8–2.39$, $La_N/Lu_N = 1.48–4.33$, $Yb/Ca = 3.3 \times 10^{-9}–1.1 \times 10^{-8}$, $Yb/La = 0.13–0.54$, $Y/No = 43.6–57.7$, $La/No = 3.8–20.2$.

Кроме того, были определены содержания P3Э и Sr в слабоизмененных разновидностях габбро-диоритов и диоритов, слагающих рудоносную интрузию, а также в обломках серпентинитов и карбонатном цементе офикальцитов. Измерения выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELAN 9000 фирмы PerkinElmer в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург, аналитик Д.В. Киселева). Методика исследований приведена в опубликованной работе (Вотьяков и др., 2006).

Габбро-диориты и диориты имеют следующие содержания P3Э и значения геохимических коэффициентов: $\Sigma P3Э = 22.256–33.119$ г/т, Sr = 272–459 г/т, $La_N/Yb_N = 2.6–4.17$, $La_N/Sm_N = 1.57–2.5$, $Gd_N/Yb_N = 1.02–1.1$, $Ce/Ce^* = 0.88–0.92$, $Eu/Eu^* = 0.96–1.05$; серпентиниты из обломков офикальцита: $\Sigma P3Э = 0.915–0.93$ г/т, Sr = 6–9 г/т, $La_N/Yb_N = 1.87–2.87$, $La_N/Sm_N = 1.65–2.35$, $Gd_N/Yb_N = 0.99–1.04$, $Ce/Ce^* = 0.69–0.76$, $Eu/Eu^* = 0.8–0.81$; карбонатный цемент офикальцита: $\Sigma P3Э = 1.771$ г/т, Sr = 723 г/т, $La_N/Yb_N = 2.22$, $La_N/Sm_N = 2.12$, $Gd_N/Yb_N = 1.11$, $Ce/Ce^* = 0.39$, $Eu/Eu^* = 0.78$ (табл. 2).

Таблица 1. Химический состав кальцита (г/т)

Компонент	K5-1	K5-2	K5-3	K5-4	K7-1	K7-2	K7-3
Ca	394000	389000	385000	389000	387000	387600	386600
Mg	53	56.3	59.1	66.8	30.3	39.4	24.16
Fe	235.6	231.7	232.6	198.6	174.9	183.2	176.5
Mn	383.9	370.8	361.4	594	217.1	253.8	207
Sr	406.3	619	636	234.9	1952	1723	1828
Ba	0.41	0.54	0.45	0.86	9.51	15.54	14.98
La	2.12	8.38	8.63	0.142	0.0283	0.0358	0.0152
Ce	4.23	18.4	18.9	0.354	0.0574	0.0533	0.0289
Pr	0.633	2.717	2.76	0.0605	0.0088	0.0077	0.0054
Nd	3.44	13.57	14.12	0.31	0.065	0.0422	0.0252
Sm	1.05	3.44	3.37	0.084	0.0214	0.0105	0.0064
Eu	0.385	0.308	0.29	0.0211	0.036	0.0391	0.0291
Gd	1.265	3.61	4.07	0.132	0.0418	0.0261	0.0162
Tb	0.176	0.479	0.509	0.0186	0.0042	0.0017	0.0031
Dy	1.039	3.09	3.42	0.11	0.0311	0.0224	0.0181
Ho	0.237	0.699	0.766	0.046	0.0074	0.0039	0.0034
Er	0.706	2.196	2.28	0.128	0.0171	0.0096	0.0054
Tm	0.0966	0.276	0.306	0.0239	0.0021	0.0016	0.0009
Yb	0.755	2.159	2.31	0.176	0.0192	0.0103	0.0056
Lu	0.1321	0.409	0.464	0.049	0.0015	0.0009	0.0011
Y	9.93	25.72	28.49	1.7	0.349	0.225	0.179
ΣРЗЭ	16.265	59.733	62.195	1.655	0.3413	0.2651	0.164
La _N /Yb _N	2.01	2.78	2.68	0.58	1.06	2.49	1.95
La _N /Sm _N	1.3	1.57	1.65	1.09	0.85	2.2	1.53
Gd _N /Yb _N	1.39	1.38	1.46	0.62	1.8	2.1	2.39
La _N /Lu _N	1.72	2.2	1.99	0.31	2.02	4.26	1.48
Eu/Eu*	1.02	0.27	0.24	0.61	3.68	7.22	8.74
Ce/Ce*	0.83	0.9	0.9	0.95	0.84	0.66	0.76
Yb/Ca	4.4×10^{-7}	1.3×10^{-6}	1.4×10^{-6}	1×10^{-7}	1.1×10^{-8}	6.2×10^{-9}	3.4×10^{-9}
Yb/La	0.29	0.21	0.21	0.99	0.54	0.23	0.3
Y/Ho	41.9	36.8	37.2	37	47.2	57.7	52.6
La/Ho	8.9	12	11.3	3.1	3.8	9.2	4.5

Таблица 1. Окончание

Компонент	K7-4	K7-5	K7-6	K7-7	K7-8	K7-9
Ca	385200	388000	392800	387000	391000	391000
Mg	27.04	41.7	32.3	41.8	37.1	27.67
Fe	177.2	193.4	186	199.4	183.8	188.5
Mn	242	162.4	219.9	242.3	246.1	240.5
Sr	1872	2346	1709	2027	1894	1766
Ba	18.36	17.01	14.32	15.19	20.5	9.8
La	0.0293	0.0621	0.0485	0.0382	0.0127	0.032
Ce	0.0515	0.0603	0.049	0.0566	0.0206	0.0556
Pr	0.0092	0.0081	0.0063	0.0067	0.0035	0.0092
Nd	0.041	0.0256	0.0296	0.037	0.0233	0.057
Sm	0.0167	0.0058	0.0052	0.0099	0.0064	0.0217
Eu	0.0305	0.0249	0.0268	0.0277	0.0349	0.0314
Gd	0.0316	0.0108	0.0082	0.019	0.0119	0.03
Tb	0.0052	0.0017	0.0019	0.0029	0.0018	0.0025
Dy	0.0356	0.0113	0.0136	0.0188	0.0124	0.0237
Ho	0.0062	0.003	0.0025	0.0053	0.0029	0.0073
Er	0.0193	0.012	0.0066	0.0105	0.0083	0.0182
Tm	0.0023	0.0014	0.0011	0.0013	0.0008	0.0028
Yb	0.012	0.0111	0.0076	0.0097	0.0056	0.0112
Lu	0.0015	0.0024	0.0012	0.0018	0.0006	0.0023
Y	0.319	0.1711	0.1211	0.231	0.144	0.318
$\Sigma P3Э$	0.2919	0.2405	0.2081	0.2454	0.1457	0.3049
La _N /Yb _N	1.75	4.01	4.58	2.83	1.63	2.05
La _N /Sm _N	1.13	6.91	6.02	2.49	1.28	0.95
Gd _N /Yb _N	2.18	0.8	0.89	1.62	1.76	2.22
La _N /Lu _N	2.09	2.77	4.33	2.27	2.27	1.49
Eu/Eu*	4.05	9.64	12.55	6.18	12.26	3.77
Ce/Ce*	0.73	0.47	0.48	0.68	0.69	0.73
Yb/Ca	7.2×10^{-9}	6.6×10^{-9}	4.5×10^{-9}	5.8×10^{-9}	3.3×10^{-9}	6.6×10^{-9}
Yb/La	0.33	0.14	0.13	0.2	0.35	0.28
Y/Ho	51.5	57	48.4	43.6	50	43.6
La/Ho	4.7	20.2	19.4	7.2	4.4	4.4

Примечание. Образец: K5-1–K5-4 – кальцит CaI; K7-1–K7-9 – кальцит CaII. Нижний индекс N обозначает значения, нормированные на хондрит C1 (McDonough, Sun, 1995). $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}$; $Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$. Значения Yb/Ca и Yb/La нормированы на атомные веса элементов.

Таблица 2. Содержание (г/т) РЗЭ и Sr в интрузивных породах, обломках серпентинитов и карбонатном цементе офикальцита

Компонент	Ки1	Ки2	Ки3	Кс1	Кс2	Кс3
La	5.085	5.57	3.175	0.13	0.16	0.312
Ce	10.684	12.272	6.947	0.24	0.26	0.274
Pr	1.376	1.624	1.122	0.041	0.044	0.067
Nd	5.979	6.73	4.654	0.18	0.19	0.33
Sm	1.368	1.44	1.302	0.051	0.044	0.095
Eu	0.392	0.453	0.425	0.015	0.012	0.029
Gd	1.15	1.204	1.170	0.063	0.048	0.135
Tb	0.178	0.182	0.171	0.011	0.007	0.023
Dy	1.168	1.216	1.116	0.07	0.052	0.206
Ho	0.255	0.274	0.248	0.015	0.011	0.043
Er	0.802	0.899	0.801	0.047	0.034	0.124
Tm	0.125	0.13	0.117	0.008	0.006	0.014
Yb	0.874	0.973	0.876	0.05	0.04	0.101
Lu	0.133	0.152	0.132	0.009	0.007	0.018
Sr	445	459	272	6	9	723
Σ РЗЭ	29.569	33.119	22.256	0.93	0.915	1.771
La _N /Yb _N	4.17	4.12	2.6	1.87	2.87	2.22
La _N /Sm _N	2.4	2.5	1.57	1.65	2.35	2.12
Gd _N /Yb _N	1.09	1.02	1.1	1.04	0.99	1.11
Eu/Eu*	0.96	1.05	1.05	0.81	0.8	0.78
Ce/Ce*	0.9	0.92	0.88	0.76	0.69	0.39

Примечание. Образец: Ки1–Ки3 – габбро-диориты и диориты; Кс1–Кс3 – обломки серпентинитов (Кс1, Кс2) и карбонатный цемент (Кс3) офикальцита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным определения элементов-примесей, кальцит CaI и CaII существенно различаются по концентрациям и спектрам РЗЭ. Содержание и распределение лантаноидов в гидротермальном карбонате контролируются составом РЗЭ во флюиде и физико-химическими условиями кристаллизации (Вау, Möller, 1992). Состав РЗЭ во флюиде, помимо источника, зависит от степени взаимодействия флюид/порода и содержания комплексообразующих лиганд, таких как HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- и OH^- . Согласно исследованиям П. Мёллера с соавторами (Möller et al., 2004), концентрации РЗЭ во флюиде, взаимодействующим с вмещающими породами, и в отлагающемся из него карбонате возрастают с увеличением температуры. Однако результаты наших исследований указывают на обратную тенденцию. Судя по приведенным выше микротермометрическим данным, кальцит CaII с аномально низкими концентрациями лантаноидов образовался при более высокой температуре по сравнению с кальцитом CaI.

По данным А. Мичарда (Michard, 1989), на уровень содержания РЗЭ оказывает влияние также рН, регулирующий состав гидротермального флюида во время его взаимодействия с вмещающими породами. Общей закономерностью является увеличение концентраций лантаноидов с уменьшением рН флюида. Кроме того, если в кислых флюидах, характеризующихся низкими концентрациями комплексообразующих лиганд, преобладают легкие лантаноиды над тяжелыми РЗЭ, то в щелочных флюидах, обогащенных комплексообразующими анионами, доминируют тяжелые лантаноиды, а спектры распределения РЗЭ демонстрируют значения $\text{La}_N/\text{Lu}_N < 1$ (Schwinn, Markl, 2005). Кальцит CaI и CaII Кутуевского рудопроявления имеют сопоставимые значения La_N/Lu_N .

Это дает основание полагать, что они сформировались из флюидов с близкими кислотно-щелочными свойствами. Величина La_N/Lu_N в кальците CaI и CaII, за исключением одного анализа, превышающая 1, указывает на ведущую роль сорб-

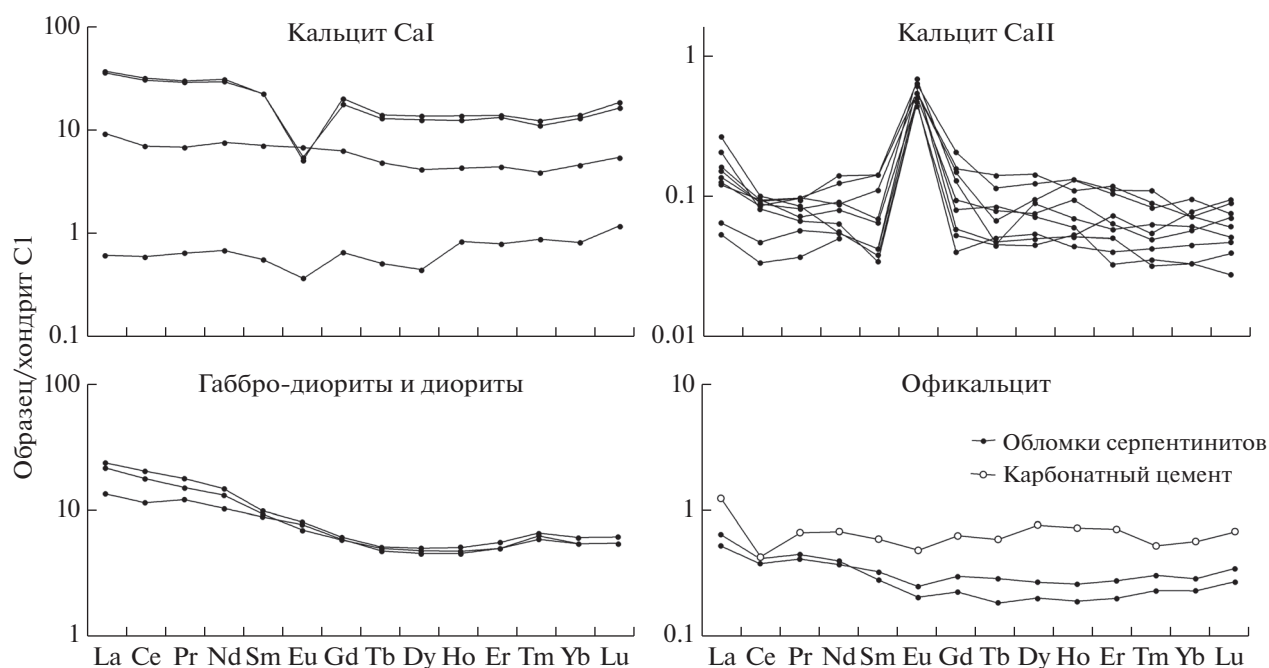


Рис. 2. Спектры распределения редкоземельных элементов в кальците руд, интрузивных породах и офикальцитах.

ционного механизма при фракционировании РЗЭ (Bau, Möller, 1992). Значительные вариации содержания РЗЭ в кальците CaI могут отражать локальные изменения рН флюида в зоне хлорит-серицит-кварцевых метасоматитов. Об этом свидетельствует положительная корреляция между содержанием лантаноидов и значениями La_N/Lu_N .

По изотопным данным, углерод и кислород во флюиде, из которого кристаллизовался кальцит CaI, имеют магматогенное происхождение. Значения $\delta^{18}O$ в кальците варьируют в интервале от 13.4 до 16.5‰, а $\delta^{13}C$ – от –6.4 до –4.9‰ (Знаменский и др., 2019а). Величины $\delta^{18}O_{H_2O}$ рудообразующего флюида (6.7–9.8‰), рассчитанные для максимальной температуры гомогенизации флюидных включений в кальците 270°C (Zheng, 1999), соответствуют изотопному составу магматической воды (5–10‰) (Sheppard, 1986), а модельные значения $\delta^{13}C_{CO_2}$ флюида (–4.8...–3.3‰), равновесного с кальцитом при этой температуре (Ohmoto, Rye, 1979), попадают в интервал значений $\delta^{13}C$ углерода магматического или глубинного ювенильного флюида (–8.0...–3.0‰) (Taylor, 1986). С целью оценки вероятного источника лантаноидов во флюиде нами проведено сравнение спектров РЗЭ в кальците CaI и габбро-диоритах и диоритах, слагающих рудоносную интрузию. Суммарные содержания лантаноидов в интрузивных породах составляют 22.256–33.119 г/т (табл. 2). Спектры распределения РЗЭ характеризуются повышенными содержаниями легких лан-

таноидов ($La_N/Yb_N = 2.6–4.17$), незначительной дифференциацией внутри легких РЗЭ ($La_N/Sm_N = 1.57–2.5$) и плоской формой в области тяжелых редких земель ($Gd_N/Yb_N = 1.02–1.1$) (рис. 2). Кроме того на спектрах проявлены небольшие отрицательные аномалии Ce ($Ce/Ce^* = 0.88–0.92$). Кальцит CaI в большинстве анализов (K5-1, K5-2, K5-3) по суммарным концентрациям РЗЭ (16.265–62.195 г/т) сопоставим с интрузивными породами (табл. 1). Спектры распределения РЗЭ в этих анализах кальцита также как и в габбро-диоритах и диоритах обогащены легкими лантаноидами ($La_N/Yb_N = 2.01–2.78$) и характеризуются незначительной дифференциацией внутри легких ($La_N/Sm_N = 1.3–1.65$) и тяжелых ($Gd_N/Yb_N = 1.38–1.46$) лантаноидов, а также наличием отрицательных аномалий Ce ($Ce/Ce^* = 0.83–0.9$). Более низкие значения La_N/Yb_N и La_N/Sm_N в кальците CaI по сравнению с интрузивными породами, возможно, обусловлены обогащением флюида тяжелыми лантаноидами и Sm в процессе взаимодействия с гидротермальными измененными интрузивными породами до кристаллизации кальцита. Такое обогащение флюида при взаимодействии с измененными гранитоидами наблюдалось в экспериментах (Debruyne et al., 2016), а также в современных геотермальных системах (Möller et al., 1997). Кроме того, более низкие значения La_N/Yb_N в кальците CaI отчасти могут быть связаны с присутствием в минералообразующем флюиде анионов Cl^- . Легкие лантаноиды по срав-

нению с тяжелыми РЗЭ образуют с Cl^- более устойчивые комплексные соединения (Migdisov et al., 2009). Поэтому в кристаллическую решетку кальцита будут предпочтительнее входить тяжелые лантаноиды. Существенно кальцит CaI в указанных выше пробах и интрузивные породы различаются только по значениям Eu/Eu^* , что, по всей вероятности, обусловлено разными окислительно-восстановительными условиями кристаллизации магматического расплава и кальцита руд. Более подробно этот вопрос рассмотрен ниже. Результаты исследований дают основание предполагать, что в гидротермальном флюиде, из которого отлагался кальцит CaI , преобладали РЗЭ, мобилизованные из интрузивных пород. Во флюиде могли присутствовать также лантаноиды магматогенной природы.

Кальцит CaII обладает аномально низкими концентрациями РЗЭ, которые на два порядка меньше содержаний лантаноидов в интрузивных породах (табл. 1, 2). Маловероятно, что основным источником РЗЭ в кальците такого состава мог быть флюид магматогенной природы. Судя по изотопным данным, флюид, циркулировавший в восточной эндоконтактной зоне рудоносной интрузии, представлял собой смесь магматогенных и метаморфогенных компонентов. Значения $\delta^{18}\text{O}$ в кальците CaII варьируют от 16.1 до 16.4‰, $\delta^{13}\text{C}$ — от -5.6 до -4.5‰ (Знаменский и др., 2019а). Величины $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ флюида (10.3–10.6‰), рассчитанные для максимальной температуры гомогенизации флюидных включений в кальците CaII 300°C (Zheng, 1999) соответствуют метаморфической воде (3.0–25.0‰) (Sheppard, 1986). Модельные значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ флюида, равновесного с кальцитом при T 300°C (Ohmoto, Rye, 1979), составляют -3.6...-2.5‰. Часть из них попадает в интервал возможных значений $\delta^{13}\text{C}$, характерных для углерода магматического или глубинного ювенильного флюида (Taylor, 1986), а другая — для фанерозойских морских карбонатов (-2.74...2.74‰) (Кулешов, 1986). На востоке рудоносная интрузия контактирует с основными эффузивами и серпентинитокластическими брекчиями, включая офикальциты (рис. 1). Ультраосновные и основные породы характеризуются изотопным составом кислорода и углерода около 5 и -5.5‰ соответственно (Rollinson, 1993). Сдвиг в сторону более высоких значений $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ мог произойти в результате изотопного обмена флюида с карбонатным цементом офикальцитов при термальном воздействии на них рудоносной интрузии. Карбонаты цемента, как впрочем, и лизардит-хризотилового серпентиниты, слагающие обломки офикальцитов, имеют низкие суммарные содержания лантаноидов (табл. 2). В карбонате они составляют 1.771 г/т, в серпентинитах —

0.915–0.93 г/т. В основных эффузивах концентрации РЗЭ ($\Sigma\text{РЗЭ} = 18.941\text{--}34.407$ г/т) (Знаменский и др., 2019б) близки к содержанию лантаноидов в интрузивных породах. Оценить сходство или различие спектров РЗЭ в кальците CaII и в карбонатном цементе офикальцитов, используя частные анализы, сложно. Тренды РЗЭ в кальците различаются между собой как по соотношениям легких и тяжелых лантаноидов ($\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 1.06\text{--}4.58$), так и по дифференциации внутри легких ($\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} = 0.85\text{--}6.91$) и тяжелых ($\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} = 0.8\text{--}2.39$) редких земель. Такие вариации, по-видимому, в значительной степени являются следствием крайне низких содержаний лантаноидов в кальците, при которых даже незначительные изменения соотношений компонентов приводят к существенной трансформации спектров РЗЭ. Поэтому для сравнения нами использованы средние значения $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ и Ce/Ce^* в кальците. Они близки к величинам этих коэффициентов в карбонатном материале офикальцитов. По данным 9 анализов средние значения $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ в кальците CaII составляют 2.48, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N} - 2.6$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N} - 1.75$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* - 0.67$. В карбонате цемента офикальцитов $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ и Ce/Ce^* равны 2.22, 2.12, 1.11 и 0.39 соответственно. С учетом изотопных данных, это позволяет, по нашему мнению, рассматривать карбонатный цемент офикальцитов в качестве одного из основных источников лантаноидов в кальците CaII . Спектры распределения РЗЭ в кальците CaII и карбонате цемента различаются по величине аномалии Eu , что связано с разными физико-химическими условиями их образования.

Таким образом, различие в содержаниях РЗЭ в кальците CaI и CaII , скорее всего, обусловлено поступлением лантаноидов в минералообразующий флюид из разных источников. В случае с кальцитом CaI РЗЭ в основном заимствовались флюидом из интрузивных пород и метасоматитов по ним, тогда как при формировании кальцита CaII они поступали, вероятнее всего, главным образом, из цемента офикальцитов.

Для выяснения генетической природы кальцита и общих закономерностей фракционирования РЗЭ во флюиде, из которого отлагался карбонатный минерал, П. Мёллером и Г. Мортеани (Möller, Morteani, 1983) предложена диаграмма $\text{Yb}/\text{Ca} - \text{Yb}/\text{La}$. Как видно на рис. 3, точки значений Yb/Ca и Yb/La в кальците CaI и CaII группируются на диаграмме в субвертикальный тренд. Этот тренд свидетельствует об ассимиляции флюидом Ca и РЗЭ вмещающих пород. Согласно П. Мёллеру и Г. Мортеани (Möller, Morteani, 1983), отношение РЗЭ/ Ca в гидротермальных флюидах, за редким исключением, намного выше, чем в осадочных карбонатных породах. Поэтому взаимодействие гидротермального флюида

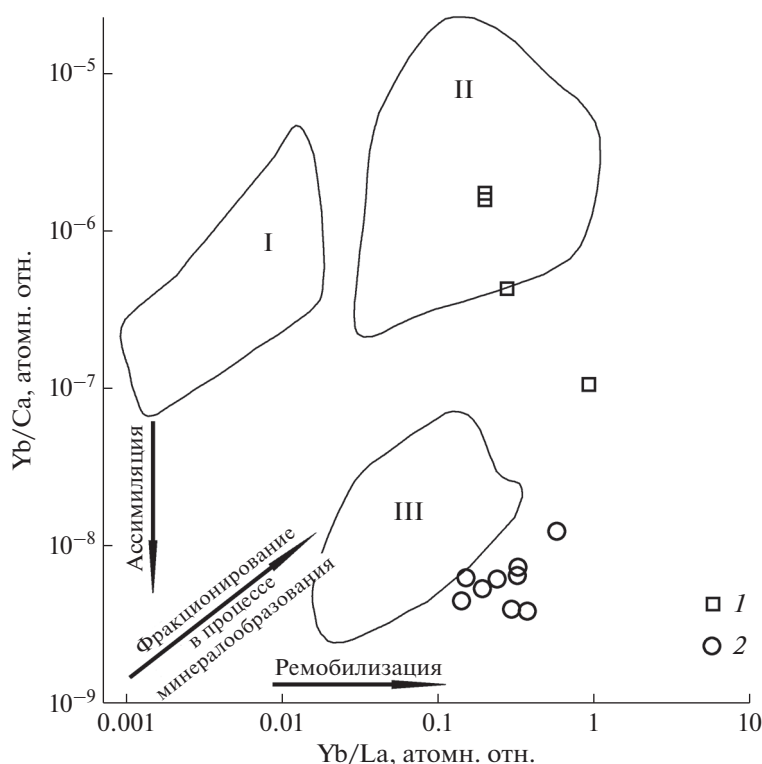


Рис. 3. Диаграмма Yb/Ca–Yb/La (Möller, Morteani, 1983) для кальцита. Поля составов кальцита: I – карбонатов, II – гидротермального генезиса, III – морских известняков. Условные обозначения: 1 – кальцит CaI; 2 – кальцит CaII.

с карбонатными породами приводит к уменьшению отношения PЗЭ/Ca во флюиде и в кристаллизующемся из него кальците, которое зависит от количества ассимилированного карбонатного материала. На диаграмме Yb/Ca–Yb/La это проявляется в вертикальном расположении точек значений. Начинается вертикальный тренд со значений, близких к первоначальному составу гидротермального флюида, а заканчивается значениями, соответствующими составу ассимилированной карбонатной породы. Точки значений Yb/Ca и Yb/La в анализах кальцита CaI № K5-1, K5-2 и K5-3 располагаются в поле карбонатов гидротермального генезиса, тогда как кальцита CaII группируются около поля морских известняков. Промежуточное положение занимает проба кальцита CaI № K5-4. Низкое содержание в этой пробе PЗЭ, по-видимому, обусловлено существенной долей в составе флюида ассимилированного материала вмещающих пород. Как отмечалось выше, минералообразующий флюид, по всей вероятности, ассимилировал Ca и другие микроэлементы карбонатного цемента офикальцитов. Тренды, свидетельствующие о фракционировании PЗЭ в процессе первичной кристаллизации, характеризующейся увеличением во времени в кальците значений Yb/Ca и Yb/La, или рекристаллизации, при которой уменьшаются содержания легких PЗЭ при сохранении концен-

траций тяжелых лантаноидов, на диаграмме Yb/Ca–Yb/La не проявлены.

Когенетичность кальцита CaI и CaII можно оценить, сравнив в них значения Y/No и La/No. Y, хотя и не относится к лантаноидам, имеет близкий к этим элементам ионный радиус и химические свойства. М. Бау и П. Дульски (Bau, Dulski, 1995) по результатам изучения геохимии PЗЭ флюоритовых месторождений Таннебоден и Бейхилфе установили, что фигуративные точки когенетичных Ca-содержащих минералов на диаграмме Y/No–La/No образуют горизонтальные тренды. Кальцит CaI и кальцит CaII Кутуевского рудопроявления, имеющие сходные значения Y/No (табл. 1), на диаграмме Y/No–La/No представлены субгоризонтальным трендом (рис. 4), что позволяет рассматривать их в качестве генетически родственных образований.

Кальцит I и II различаются по значениям Eu/Eu* и Ce/Ce* (табл. 1). По данным Д. Дебрюне с соавторами (Debruyne et al., 2016), аномалии Eu и Ce в значительной степени отражают физико-химические условия кристаллизации кальцита. Кроме того, они могут быть унаследованы флюидом от источника. В общем Eu³⁺/Eu²⁺ в гидротермальном флюиде зависит от ряда факторов, но, главным образом, от температуры. Согласно Г. Швинну и Г. Марклу (Schwinn, Markl, 2005),

при T выше 200°C , а по данным других авторов (Sverjensky, 1984) при T , превышающей 250°C , Eu^{3+} в водном флюиде восстанавливается до Eu^{2+} . Eu^{2+} , имеющий бóльший ионный радиус по сравнению с Eu^{3+} и другими соседними трехвалентными лантаноидами, является весьма мобильным во флюиде. Вследствие кристаллографического контроля, в карбонате, отлагающемся при $T > 200$ (250) $^{\circ}\text{C}$, возникают отрицательные аномалии Eu из-за меньшей способности Eu^{2+} входить в кристаллическую решетку минерала и замещать в ней Ca^{2+} . При $T < 200$ (250) $^{\circ}\text{C}$ аномалии Eu в карбонате или не образуются или становятся положительными. Кальцит CaI и CaII Кутуевского рудопроявления сформировались при $T > 250^{\circ}\text{C}$ и должны иметь отрицательные аномалии Eu. Однако на их спектрах проявлены аномалии разного знака. На трендах распределения РЗЭ в кальците CaI аномалии не выражены или они являются отрицательными ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.24\text{--}1.02$). В то же время кальцит CaII характеризуется значительными положительными аномалиями Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 3.68\text{--}12.55$). Наиболее вероятной причиной таких “противозаконных” аномалий в кальците CaII являются повышенные содержания в нем Sr ($1709\text{--}2346$ г/т). В кальците CaI они составляют $234.9\text{--}636$ г/т. Eu^{2+} и Sr^{2+} имеют близкие ионные радиусы — 117 и 118 пм, соответственно (Shannon, 1976). По-видимому, Eu^{2+} замещал Sr^{2+} в кристаллической решетке кальцита CaII. При общем низком уровне содержаний РЗЭ такого замещения, вероятно, оказалось достаточным для появления на спектрах РЗЭ положительных аномалий Eu. Обогащение флюида Sr в восточной части рудоносной интрузии мы связываем с мобилизацией его из цемента офикальцитов, который содержит Sr в повышенных количествах (табл. 2).

Следует отметить, что на трендах распределения РЗЭ в интрузивных породах аномалии Eu не проявлены ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.96\text{--}1.05$). В магматических породах основным концентратом европия, как известно, является плагиоклаз. Eu^{3+} по сравнению с Eu^{2+} обладает бóльшей способностью входить в кристаллическую решетку плагиоклаза, где он замещает Ca^{2+} . Отсутствие аномалий Eu свидетельствует о преобладании в расплаве Eu^{+3} и, соответственно, о высокой степени его окисленности и/или водонасыщенности (Richards et al., 2012). По-видимому, в процессе эволюции порфировой рудно-магматической системы Кутуевского рудопроявления произошла смена окислительного режима, существовавшего во время образования интрузивных пород, на восстановительные условия на стадии кристаллизации кальцита руд.

Спектры распределения РЗЭ в кальците CaI и CaII характеризуются наличием негативных аномалий Ce. Причем в кальците CaII они более значительные. По данным М. Бау и Мёллера (Bau,

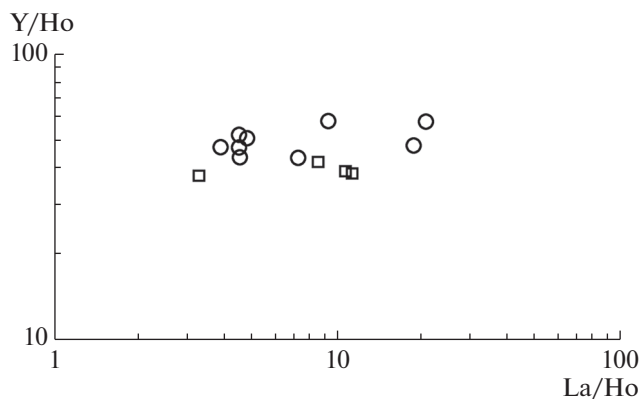


Рис. 4. Диаграмма Y/Ho–La/Ho (Bau, Dulski, 1995) для кальцита. Условные обозначения см. на рис. 3.

Möller, 1992), образование аномалий Ce в высокотемпературной обстановке маловероятно, так как с повышением температуры $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ окислительно-восстановительное равновесие смещается в сторону более высоких значений $f\text{O}_2$. Негативные аномалии Ce часто возникают в процессе эволюции флюида при попадании в него окисленных метеорных вод и/или в результате взаимодействия с вмещающими породами, имеющими такие аномалии, например с морскими карбонатами. При взаимодействии флюид/карбонат аномалии Ce сохраняются (Castorina, Masi, 2008). Кальцит Кутуевского рудопроявления не имеет изотопных меток метеорных вод. По значениям Ce/Ce^* кальцит CaI сопоставим с интрузивными породами, а кальцит CaII — с серпентинитами из обломков и карбонатным цементом офикальцитов. По всей вероятности, негативные аномалии Ce в кальците были унаследованы от источника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований установлено, что кальцит Au-Cu-порфировых руд, локализованных в разных частях метасоматического ореола Кутуевского рудопроявления, существенно различается по содержаниям и спектрам РЗЭ.

Кальцит руд, образовавшихся в центральной части интрузии габбро-диорит-диоритового состава в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, по уровню содержаний и составу РЗЭ в большинстве анализов сопоставим с интрузивными породами. Предполагается, что при формировании этого кальцита РЗЭ были в основном взаимодействованы гидротермальным флюидом из интрузивных пород. Мобилизация РЗЭ при взаимодействии флюид/порода подтверждает субвертикальный тренд распределения точек кальцита на диаграмме Yb/Ca–Yb/La. Кроме того, в ореоле хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах установлен каль-

цит с низкими концентрациями РЗЭ и значениями Yb/Ca. По всей вероятности, он кристаллизовался из флюида, содержавшего в значительном количестве ассимилированный материал пород, вмещающих интрузивный массив. Кальцит руд, развитых в восточной эндоконтактовой зоне интрузии в биотит-эпидот-хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах, отлагался из флюида, в котором преобладали РЗЭ, скорее всего, мобилизованные из карбонатного цемента офикальцитов. На взаимодействие флюид/карбонатный цемент указывают: а) аномально низкие содержания РЗЭ в кальците руд; б) низкие значения Yb/Ca в кальците, характерные для морских карбонатов; в) сходные значения La_N/Yb_N , La_N/Sm_N , Gd_N/Yb_N в кальците и карбонатном материале офикальцитов; г) сочетание на спектрах распределения РЗЭ в кальците положительных аномалий Eu, обусловленных повышенными содержаниями в нем Sr, с негативными аномалиями Ce, сопоставимыми по величине с аномалиями в карбонатах цемента офикальцитов.

На фракционирование РЗЭ, помимо процессов взаимодействия флюид/порода, оказала влияние температура флюида. Во время кристаллизации кальцита температура минералообразующей системы превышала 250°C, в связи с чем, во флюиде доминировал Eu^{2+} и существовал восстановительный режим.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИГ УФИЦ РАН № FMRS-2022-0011 и Имин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН № АААА-А19-119072390050-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотьяков С.Л., Киселева Д.В., Шагалов Е.С., Чередниченко Н.В., Дерюгина Л.К., Денисов С.А., Чемпалов А.П., Узких С.Э., Орехов А.А. (2006) Мультиэлементный анализ геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на ELAN 9000. *Ежегодник-2005. Труды Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого*. **153**, 425-430.
- Грабежев А.И. (2009) Sr–Nd–C–O–H–S изотопно-геохимическая характеристика медно-порфировых флюидно-магматических систем Южного Урала: вероятные источники вещества. *Литосфера*. (6), 66-89.
- Грабежев А.И., Ронкин Ю.Л. (2011) U–Pb возраст цирконов из рудоносных гранитоидов медно-порфировых месторождений Южного Урала. *Литосфера*. **3**, 104-116.
- Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Знаменская Н.М. (2019а) Условия образования Au–Cu-порфировой минерализации Кутуевского рудопоявления (Южный Урал). *Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ*. (26), 8-13.
- Знаменский С.Е., Косарев А.М., Шафигуллина Г.Т. (2019б) Фациальный состав, геохимические особенности и геодинамические обстановки образования позднеэских островодужных комплексов зоны Главного Уральского разлома на Южном Урале. *Вестник Пермского университета. Геология*. **18**(1), 1-16.
- Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Артемьев Д.А. (2020) Условия образования, состав и источники рудообразующих флюидов золото-порфирового месторождения Большой Каран (Южный Урал). *Литосфера*. **20**(3), 397-410.
- Знаменский С.Е., Знаменская Н.М. (2021) Распределение редкоземельных элементов и иттрия в кальците Au–Cu-порфировых руд и вмещающих породах Кутуевского рудопоявления (Южный Урал). *Геологический вестник*. (1), 98-104.
- Кулешов В.Н. (1986) *Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов*. М.: Наука, 125 с.
- Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Винокуров С.Ф., Зорина Л.Д., Чернова А.Д., Кряжев С.Г., Краснов Н.Н., Горбачева С.А. (2010) Золоторудное месторождение Дарасун (Восточное Забайкалье, Россия): химический состав, распределение редких земель, изучение стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатах рудных жил. *Геология рудных месторождений*. **52**(2), 91-125.
- Abedini A., Calagari A.A., Naseri H. (2016) Mineralization and REE geochemistry of hydrothermal quartz and calcite of the Helmesi copper deposit, NW Iran. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **281**/2, 123-134.
- Bau M.; Dulski P. (1995) Comparative study of yttrium and rare-earth behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **119**, 213-223.
- Bau M., Möller P. (1992) Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnetite and Siderite. *Mineral. Petrol.* **45**, 231-246.
- Castorina F., Masi U. (2008) REE and Nd-isotope evidence for the origin siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco). *Ore Geol. Rev.* **34**, 337-342.
- Cooke D.R., Hollings P., Wilkinson J.J., Tosdal R.M. (2014) Geochemistry of Porphyry Deposits. In *Treatise on Geochemistry, Second Edition* (Eds. Holland H.D., Turekian K.K.) **13**, 357-381.
- Debruyne D., Hulsbosch N., Muchez P. (2016) Unraveling rare earth element signatures in hydrothermal carbonate minerals using a source-sink system. *Ore Geol. Rev.* **72**, 232-252.
- Michard A. (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**, 745-750.
- Migdisov A.A., Williams-Jones, A.E., Wagner, T. (2009) An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **73**, 7087-7109.
- Möller P., Dulski P., Savascin Y., Conrad M. (2004) Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin. *Chem. Geol.* **206**, 97-118.
- Möller, P., Morteani, G. (1983) On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. In *The significance of trace elements in solving petrogenetic problems and controversies* (Eds. Augusthitis S.S.). Theophrastus, Athens, 747-791.
- Möller, P., Stober, I., Dulski, P. (1997) Seltenerdelement-, Yttrium-Gehalte und Bleisotope in Thermal- und Mineralwässern des Schwarzwaldes. *Grundwasser*. **2**, 118-132.

- Ohmoto H, Goldhaber MB (1997) Sulfur and carbon isotopes. In *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. J. Wiley and Sons, 517-611.
- Richards J.P., Spell T., Rameh E., Razique A., Fletcher T. (2012) High Sr/Y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry Cu ± Mo ± Au potential: examples from the Tethyan arcs of Central and Eastern Iran and Western Pakistan. *Econ. Geol.* **107**, 295-332.
- Rollinson H. R. (1993) *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. London: Longman Scientific and Technical, 352 p.
- Schwinn G., Markl G. (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.* **216**, 225-248.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A.* **32**, 751-767.
- Sheppard S.M.F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. *Rev. Mineralogy.* **16**, 70-78.
- Sillitoe R.H. (2010) Porphyry Copper Systems. *Econ. Geol.* **105**, 3-41.
- Sverjensky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci. Lett.* **67**, 70-78.
- Taylor B. (1986) Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S In *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes: Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy* (Eds Valley J.W., etc) **6**, 185-225.
- Zheng Y.-F. (1999) Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochem. J.* **33**, 109-126.
- Znamenskii S.E., Ankusheva N.N., Snachev A.V. (2020) The Formation Conditions and Sources of Ore-Forming Fluids of the Nikolaevskoe Gold Deposit (South Urals). *Russian Geology and Geophysics.* **61**(8), 828-837.