

УДК 535.435

ФЛЮОРИТ В РУДАХ САФЬЯНОВСКОГО МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, СРЕДНИЙ УРАЛ: АССОЦИАЦИИ, СОСТАВ, ГЕНЕЗИС

© 2021 г. Н. П. Сафина^{a, b, *}, Е. И. Сорока^c, Н. Н. Анкушева^{a, b},
Д. В. Киселева^c, И. А. Блинов^{a, b}, С. А. Садыков^a

^a Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Институт минералогии, Челябинская обл., Миасс, 456317 Россия

^b Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, ул. 8 Июля, 10, Миасс, 456314 Россия

^c Институт геологии и геохимии УрО РАН, ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: natali.safina2015@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.06.2020 г.

После доработки 10.11.2020 г.

Принята к публикации 16.11.2020 г.

В работе приведены результаты сравнительного анализа флюорита из различных типов минерализации южного фланга Сафьяновского месторождения. Преобладающий зеленый флюорит образует сростания с баритом, кварцем и карбонатами в гидротермальных колломорфных и массивных пиритовых, прожилково-вкрапленных халькопирит-пирит-сфалеритовых и пирит-халькопиритовых рудах, а также апориолитовых метасоматитах. В колломорфных пиритовых рудах флюорит ассоциирует с галенитом, сфалеритом, халькопиритом и блеклыми рудами, которые, как и барит, заполняют межзерновое пространство между кристаллами. В метасоматитах флюорит слагает жилы мощностью до 1 см и гнездобразные скопления размером до 2–3 см, имеет желто-зеленый оттенок и представлен сростаниями с кварцем, карбонатами и баритом. Методом ИСП-МС определены содержания Y и P3Э. Максимальные концентрации Y (160 г/т) отмечаются во флюорите из околорудных метасоматитов; промежуточные значения (40–130 г/т) установлены для пиритовых руд и минимальные (4–9 г/т) – для халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых руд. Суммарные содержания P3Э изменяются от 70 до 150 г/т для халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых руд, от 100 до 280 г/т – для пиритовых руд и достигают 180 г/т в метасоматитах. Их максимальные концентрации могут быть связаны с присутствием включений ксенотима, гойяшита, монашита, барита или апатита. По соотношению Tb/La и Tb/Ca можно предполагать, что флюорит формировался в гидротермальных условиях. Графики распределения P3Э показывают накопление легких элементов с отчетливым пиком Eu ($Eu/Eu^* > 1$). Положительные аномалии Eu отражают высокотемпературную обстановку ($\geq 250^\circ\text{C}$), существовавшую во время кристаллизации флюорита. Результаты изучения флюидных включений во флюорите (с учетом коррекции температур их гомогенизации на давление ~100–150 бар) отражают формирование минерала в интервале от 190 до 260 °C.

Ключевые слова: флюорит, ИСП-МС, редкие земли, иттрий, флюидные включения, колчеданные руды, метасоматиты, Сафьяновское месторождение, Средний Урал

DOI: 10.31857/S0016777021020052

ВВЕДЕНИЕ

На месторождениях металлических полезных ископаемых флюорит в промышленных масштабах присутствует в рудах стратиформных свинцово-цинковых месторождений, залегающих в терригенно-карбонатных толщах (Контарь, 2016). На Урале добыча флюорита проводилась на свинцово-цинково-флюоритовом месторождении Амдерма (Северный Пай-Хой), содержащем тонкозернистый, реже крупнокристаллический и массивный флюорит, кварц-кальцит-флюоритовые залежи и флюоритизированные известняки с сульфидной

вкрапленностью. В пределах Горного Алтая известен флюоритоносный пояс с крупными узлами плавиновошпатового оруденения, в том числе с сульфидными свинцово-цинковыми месторождениями, содержащими флюорит (Гусев, 2013). Месторождения такого типа широко распространены в Таджикистане (Файзиев, 1989). Стратиформные барит-полиметаллические объекты (Mississippi-Valley type, MVT) с баритом и флюоритом известны в Северной Америке (Mao et al., 2016), Испании (Sanchez et al., 2010), Великобритании (Bau et al., 2003), Турции (Центральная

Анатолия) (Genç, 2006), Иране (Rajabzadeh, 2007) и других странах.

На колчеданных месторождениях флюорит отмечается редко. На колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая (Вавилонское, Орловское), Кавказа (Урупское, Кизил-Дере, Чирагидзорское), Западного Забайкалья и Салаира (Урское, Салаирское рудное поле) он встречается в жилах, гнездах и в виде вкрапленности в околорудных измененных вулканогенно-осадочных породах в ассоциации с кварцем, карбонатами, сульфидом, баритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом и блеклыми рудами (Колчеданные..., 1983).

На Урале редкий флюорит установлен в околорудных метасоматитах колчеданных месторождений уральского типа (Учалинское, Гайское, Кабанское) (Медноколчеданные..., 1992). Е.С. Контарь (2016) указывает на приуроченность флюорита к колчеданным месторождениям типа куроко (рудноалтайского), руды которых имеют медно-цинково-цинковый (\pm барит и флюорит) состав. На Сафьяновском медно-цинково-колчеданном месторождении, которое в последнее время отнесено к рудноалтайскому типу в связи с его ассоциацией с черными сланцами (Масленников и др., 2014), обильный флюорит встречен как в колчеданных рудах, так и в рудовмещающих риодацитах.

Изучение флюорита в колчеданных рудах особенно интересно с точки зрения накопления в них Y и P3Э относительно сульфидов и сосуществующих нерудных минералов. Эти металлы относятся к критическим, и их потребление увеличивается за счет развития высоких технологий (Вауер et al., 2010). Целью настоящего исследования является установление генезиса флюорита Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения как носителя критических металлов и его минералого-геохимических особенностей. Для сравнения нами также изучен флюорит из подрудных жил Александринского и метасоматитов Гайского колчеданных месторождений Южного Урала.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы для исследования отобраны на Сафьяновском месторождении в ходе полевых работ в 2017 и 2018 гг. Образцы флюорита Александринского и Гайского месторождений любезно переданы для изучения д.г.-м.н. Е.В. Белогуб (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс) и М.Е. Притчинным (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург) соответственно. Из образцов были изготовлены шлифы для петрографических и микротермометрических исследований, а также аншлифы для минералогических и рентгеноспектральных исследований.

Минералого-петрографические исследования проведены на микроскопе Olympus BX51 с цифровой приставкой для микрофотографирования (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН). Диагностика минералов проведена с помощью сканирующих электронных микроскопов Tescan Vega3 sbu с ЭДС Oxford Instruments X-act (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик И.А. Блинов) и JSM-6390LV фирмы Jeol с ЭДС INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (ИГГ УрО РАН, аналитик Л.В. Леонова). Условия съемки на СЭМ Tescan Vega3: углеродное напыление, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20 нА, диаметр пучка 3 мкм, время набора спектра 120 с. Предел обнаружения не превышает 0.2 мас. %. В качестве стандартов использовались: F – SrF₂ (Micro-Analysis Consultants Ltd, UK, № 1362), Ca – апатит (НЭРМА. ГЕО1.25.10.74.ГТ), Y – ксенотим (НЭРМА. ГЕО1.25.10.74.ГТ). Полученные спектры обрабатывались при помощи штатного программного обеспечения. Условия съемки на JSM-6390 LV: напыление углеродное; рабочее ускоряющее напряжение 20 кВ, ток на образце 1рА–1мА; в режиме высокого вакуума разрешение 3 нм при 30 кВ, увеличение от 5 (WD 48 мм) до 300000 (пошаговое). Определяемые элементы от Be до U, оптимизация по стандарту Co. Полученные спектры обрабатывались при помощи штатного обеспечения. На этих же приборах получены фотографии в режиме обратно-рассеянных электронов.

Для определения микроэлементного состава флюорита были отобраны монофракции флюорита из различных типов руд указанных месторождений. Разложение проб и анализ на квадрупольном ИСП масс-спектрометре NexION300S (Perkin Elmer) проводились в ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН, аналитик Д.В. Киселева). Типичные операционные условия масс-спектрометра: мощность радиочастотного генератора – 1300 Вт, материал конусов интерфейса – платина. Все измерения проводятся в режиме количественного анализа с построением градуировочных кривых. Для построения градуировочных зависимостей используются сертифицированные в соответствии ISO 9001 мультиэлементные стандартные растворы (Perkin Elmer Instruments). Для контроля правильности и точности определения микроэлементного состава использованы сертифицированные образцы базальта BCR-2 и андезита AGV-2 (USGS). Полученные концентрации редких и рассеянных, а также редкоземельных элементов удовлетворительно согласуются с аттестованными.

Флюидные включения изучались в микрокриотермокамере Linkam THMSG-600 с использованием микроскопа Olympus BX 50 и программного обеспечения Link System 32 DV-NC (ЮУрГУ, аналитик Н.Н. Анкушева). Точность измерений $\pm 0.1^\circ\text{C}$ в интервале температур $-20...+80^\circ$ и $\pm 1^\circ\text{C}$

за пределами этого интервала. Для исследований использовались первичные двухфазные включения, состоящие из водного раствора и газового пузырька. Солевой состав гидротермальных растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик (Борисенко, 1977). Температуры гомогенизации фиксировались в момент исчезновения газового пузырька при нагревании препарата в термокамере и приняты за минимальные температуры процесса минералообразования (Реддер, 1987). Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последних кристалликов льда (“final ice melting temperature”) (Bodnar, Vityk, 1994). Для Сафьяновского месторождения, ассоциирующего с черными сланцами, поправка на давление при оценке температуры минералообразования минимальна и составляет +10°C (Potter, 1977). Это основано на расчетных данных давления при формировании месторождения (100–150 бар) (Масленников, 2006).

Изотопный состав кислорода определялся на масс-спектрометре Delta^{Plus}Advantage производства фирмы Thermo Finnigan, сопряженном с высокотемпературным конвектором EA/ТС интерфейсом ConFlo III (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, аналитик С.А. Садыков). При проведении исследований изотопного состава кислорода использовался стандарт NBS-18 по методике (Werner, Brand, 2001). Изотопный состав серы также определялся на масс-спектрометре Delta^{Plus}Advantage, сопряженном с элементным анализатором EA Flash 1112 интерфейсом ConFlo III. При определении изотопных составов серы использовался стандарт NBS-123. Пробы для изотопного анализа извлечены с помощью микробура с алмазной насадкой. Масса навески составляла 0.2 мг. Пробы упаковывались в оловянные тигли и сжигались в элементном анализаторе Flash1112. Ошибка измерений масс-спектрометра составила ±0.1‰. В данной работе изотопный состав серы выражен в шкале V-CDT, а изотопный состав кислорода – в шкале V-SMOW.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сафьяновское медно-цинково-колчеданное месторождение расположено в 9 км к северо-востоку от г. Реж в Режевском рудном районе на Среднем Урале. Месторождение сформировалось в задуговом палеобассейне в период затухания риолит-дацит-андезит-базальтового вулканизма (Язева и др., 1991; Коротеев и др., 1997). Внутреннее строение вулканической части Алапаевско-Режевской зоны, к которой приурочен Режевской рудный район, представлено аллохтонными структурами (Волчек, Нечеухин, 2014). Район месторождения представлен системой тектониче-

ских пластин, образующих пачки (фиг. 1). Верхняя пачка сложена ультрамафитами и океаническими базальтами с блоками параллельных даек долеритов. Ниже, в средней пачке, располагаются колчеданосные породы островодужного базальт-риолитового комплекса среднего девона. Система тектонических пачек залегает на толще базальтов и андезибазальтов позднего девона, ниже которой располагаются визейские известняки.

На месторождении выявлено более 10 рудных тел. Главная рудная залежь месторождения залегает субвертикально и имеет треугольную форму в разрезе (см. фиг. 1). Этот мощный рудный “клин” представляет собой остаток холма девонского черного курильщика (Коротеев и др., 1997; Масленников, 2006). Основная масса сульфидных руд располагается в северной части рудного поля, вскрытой карьером. Рудные тела представляют собой серию этажно-расположенных линз, соединяющихся в местах наибольшей мощности (до 300 м).

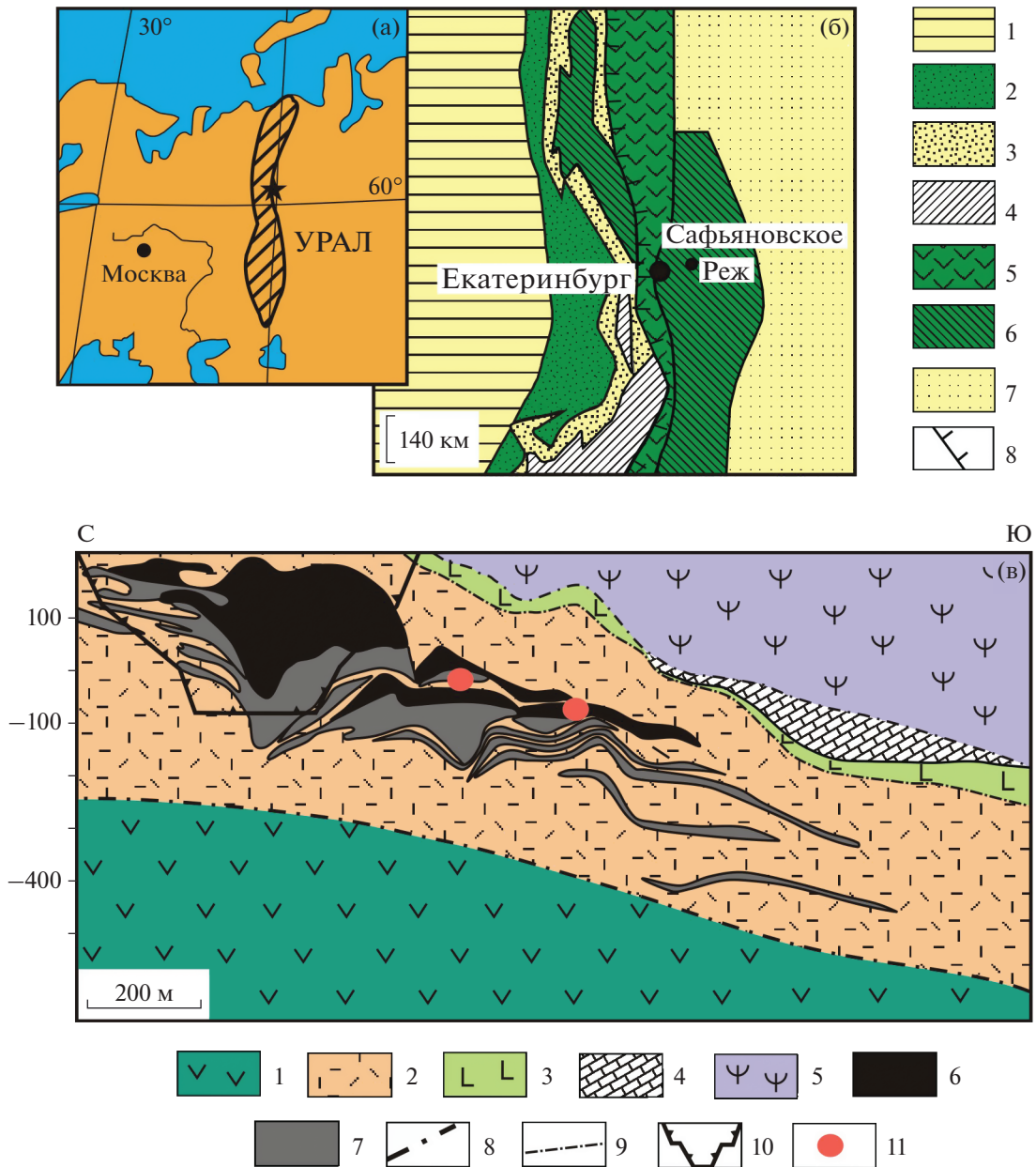
На месторождении выделены сплошные (медные и медно-цинковые), прожилково-штокверковые медные (рудные столбы), вкрапленные медные и медно-цинковые руды. Особенностью месторождения являются сопоставимые запасы сплошных и штокверковых руд (Язева и др., 1991). Преобладающими текстурами руд являются массивная, брекчиевая, слоистая и прожилково-вкрапленная. Главными рудными минералами месторождения являются пирит, халькопирит, сфалерит, второстепенными – марказит, галенит, теннантит, тетраэдрит, энаргит. Нерудные минералы представлены кварцем, баритом, хлоритом, доломитом, кальцитом, серицитом и флюоритом. Серицит-кварцевые метасоматиты располагаются под массивными сульфидными рудами и образуют крупное столбообразное тело с богатым прожилково-вкрапленным медным оруденением (Коровко и др., 1988; Язева и др., 1991).

В южной части месторождения, перекрытой по надвигу Режевским гипербазитовым массивом, сульфидные руды образуют прерывистую цепочку линзовидных залежей мощностью от 30–50 см до нескольких десятков метров (см. фиг. 1). По текстурно-структурным особенностям и минеральному составу руды южного фланга месторождения сходны с рудами Главной рудной залежи. В настоящее время ведется их отработка шахтой. Обильный флюорит встречен в южной части залежи. В центральной ее части широко распространены барит, кварц и карбонаты (Язева и др., 1991; Сорока и др., 2019; Safina et al., 2016).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Текстурно-структурная характеристика и минеральные ассоциации

Флюорит в рудах Сафьяновского месторождения обнаружен в сростаниях с баритом, кварцем и карбонатами в 1) колломорфных пиритовых, 2)



Фиг. 1. Географическая позиция Сафьяновского месторождения (а), его положение в структурах Урала (Пучков, 1993) (б) и продольный геологический разрез (в) (Коровко, 2004. Отчет по поисковым работам по оценке промышленной значимости Каменской Сафьяновской меднорудной зоны Восточно-Уральского прогиба. ОАО СУГРЭ).

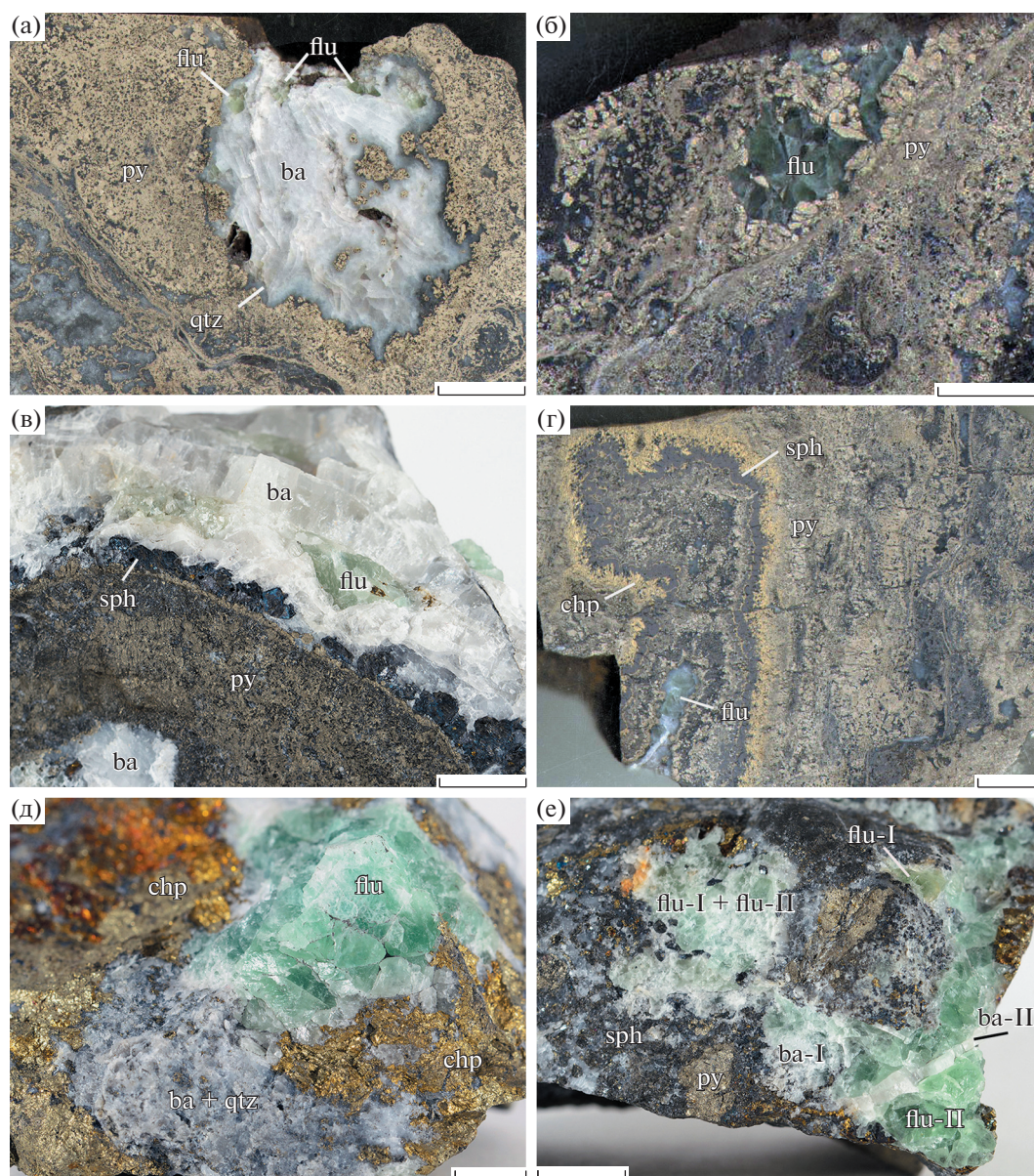
Фиг. 1б: 1 – осадочные породы Восточно-Европейской платформы; 2 – моласса Предуральского краевого прогиба; 3 – осадочные породы Западно-Уральской мегазоны; 4 – метаморфический комплекс Центрально-Уральской мегазоны; 5 – островодужный комплекс Тагило-Магнитогорской мегазоны; 6 – Восточно-Уральская мегазона; 7 – осадочные породы Западно-Сибирской плиты; 8 – Главный Уральский разлом.

Фиг. 1в: 1 – базальты и андезитобазальты; 2 – риодациты, их лавокластиты и ксенолавокластиты, чередующиеся с вулканогенно-осадочными породами; 3 – базальты; 4 – известняки; 5 – серпентинизированные ультрамафиты; 6 – сплошные руды; 7 – прожилково-вкрапленные руды; 8–9 – границы между пачками и пластинами; 10 – контуры карьера; 11 – места отбора образцов с флюоритом.

массивных халькопирит-сфалерит-пиритовых, 3) прожилково-вкрапленных халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых рудах и 4) в апориолитовых метасоматитах.

Наибольшее количество флюорита обнаружено в *колломорфных* агрегатах пирита в ассоциации

с баритом и кварцем (фиг. 2а, б). В гнездах размером 1–2 см кристаллы бутылочно-зеленого флюорита достигают в длину 5 мм (фиг. 2б). Окраска флюорита в пределах одного кристалла меняется от светло-зеленой до темной бутылочно-зеленой. В более крупных гнездах (до 5 см в диаметре) пре-



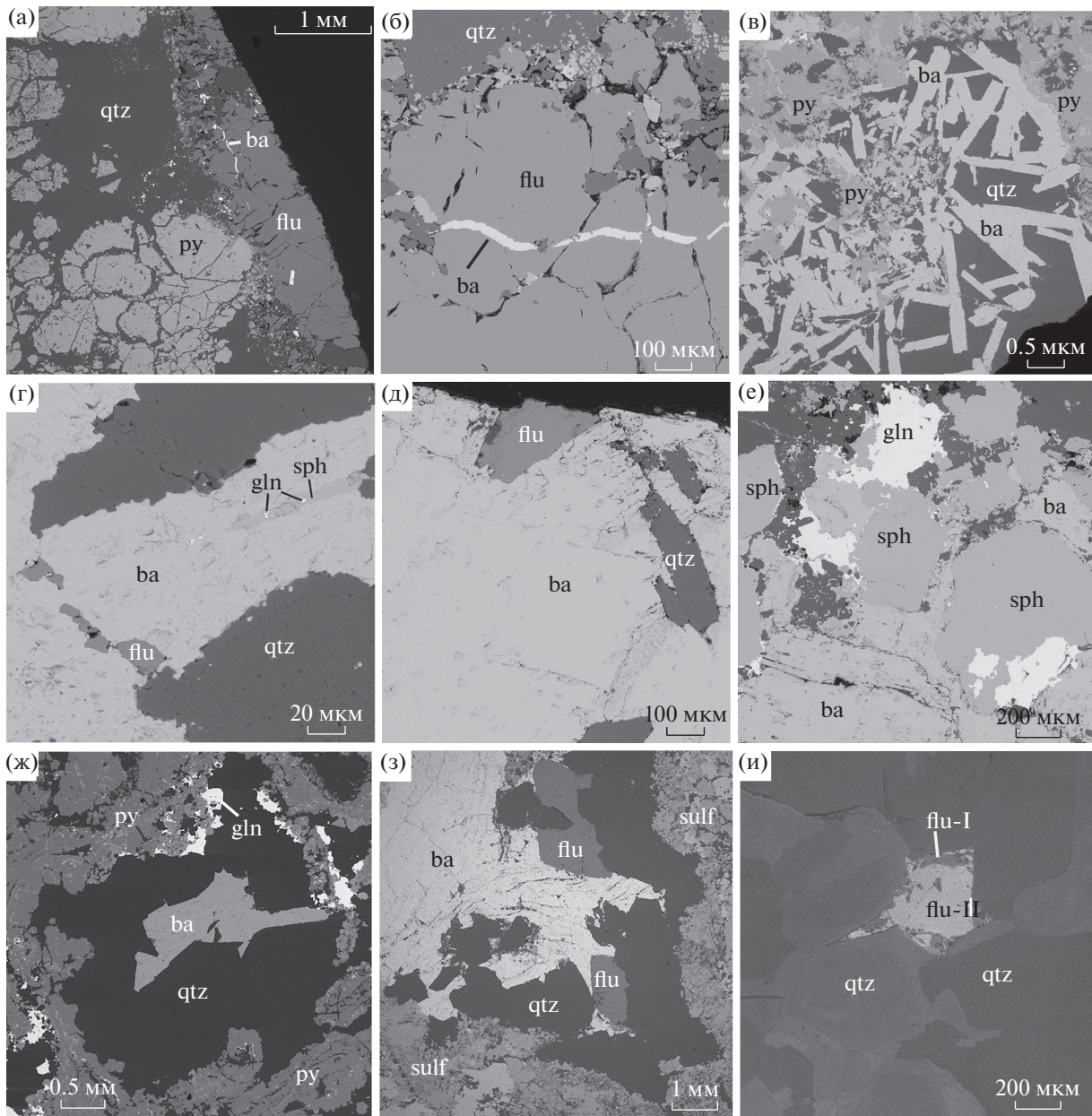
Фиг. 2. Взаимоотношения флюорита с минералами в рудах Сафьяновского месторождения. Длина масштабной линейки 1 см.

а, б – флюорит в колломорфной пиритовой руде: а – гнездо, состоящее из сростаний барита (ba), желто-зеленого флюорита (flu) и кварца (qtz) в пирите (py), обр. Саф17-3; б – гнезда бутылочно-зеленого флюорита в пирите, обр. Саф17-2; в – жила, состоящая из барита, желто-зеленого флюорита и сфалерита (sph) в пиритовой руде, обр. Саф17-4; г – светло-зеленый флюорит в осевой полости гидротермального канала, обр. Саф17-7; д – гнездо флюорита насыщенного зеленого цвета, ассоциирующего с баритом и кварцем в халькопирите, обр. Саф18-2; е – барит-флюоритовые гнезда, состоящие из разных генераций минералов в пирит-халькопирит-сфалеритовой руде, обр. Саф18-3.

обладает барит, а менее распространенные зерна флюорита от желто-зеленого до светло-зеленого цвета находятся между прозрачными светло-серыми (до молочно-белых) пластинчатыми кристаллами барита толщиной до 0,7 мм, нередко с изогнутыми участками (см. фиг. 2а). Флюорит-баритовые гнезда в руде оконтурены кварцевой каймой мощностью 2–3 мм. В зальбанде флюорит-баритовой жилы располагаются кристаллы

сфалерита размером 3–4 мм, рост которых происходил от края трещины к центру (фиг. 2в).

Микроскопически в пиритовой руде структурно-текстурные взаимоотношения и количественные соотношения флюорита, барита и кварца в гнездах варьируют. Иногда крупнокристаллические агрегаты флюорита преобладают и находятся в сростании с кварцем, а барит имеет подчиненное значение и встречается в виде прожилков

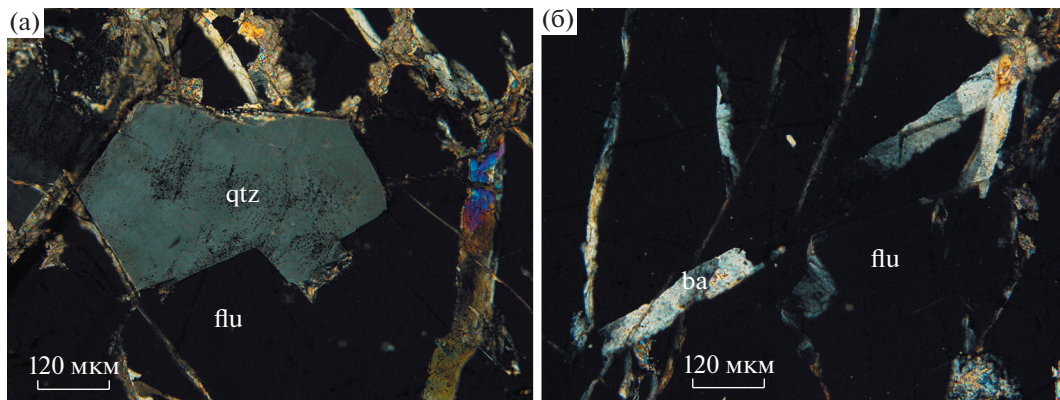


Фиг. 3. Взаимоотношения флюорита с минералами в рудах Сафьяновского месторождения. СЭМ-фото. а, б – кристаллические агрегаты флюорита (flu) в ассоциации с кварцем (qtz), баритом (ba) и пиритом (py), обр. Саф16; в – сростания пластинчатого барита и кварца в пирите, обр. Саф17-3; г – деталь снимка в: включения флюорита, галенита (gln) и сфалерита (sph) в барите; д – кристаллические агрегаты флюорита и кварца в барите, обр. Саф17-3; е – кристаллы сфалерита и галенита в ассоциации с баритом и кварцем (черное), обр. Саф17-3; ж–з – заполнение гидротермального канала в сульфидной руде (Sulf) баритом, флюоритом и кварцем, обр. Саф17-7; и – сростание двух генераций флюорита в кварце (по данным катодоллюминесценции), обр. Саф18-2.

и ксеноморфных зерен в кварце и флюорите (фиг. 3а, б). В трещинах зерен флюорита присутствует барит двух генераций: без примесей и содержащий Sr (до 3.18 мас. %) и РЗЭ, в частности La (до 1.09 мас. %). В гнездах с преобладанием барита (см. фиг. 2а, 3в–е) флюорит, кварц и барит ассоциируют с пиритом, галенитом и сфалеритом (фиг. 3в–г, е). Флюорит и кварц в баритовой мас-

се формируют агрегаты размером до 300 мкм (фиг. 3д).

В массивных *халькопирит-сфалерит-пиритовых* рудах найдены гидротермальные каналы с флюоритом. Крустификационные структуры в них состоят из внутренней “стенки”, сложенной дендритовидным сфалеритом с графическими вкраплениями халькопирита, и внешней оболочки



Фиг. 4. Взаимоотношения флюорита с нерудными минералами (а–б) в метасоматитах Сафьяновского месторождения.
а–б – срastания кварца (qtz) и флюорита (flu), рассеченные прожилками барита (ba) и карбонатов. Проходящий свет, скрещенные николи.

из срastаний пирита, халькопирита и сфалерита (фиг. 2г). Центральная часть канала выполнена зернами бледно-зеленого флюорита размером до 2 мм с хорошо сохранившимися кристаллическими формами в срastании с баритом и кварцем (см. фиг. 2г, 3ж–з). Такие структуры сопоставимы по строению с трубами черных курильщиков, которые широко распространены в пределах Главной рудной залежи и интерпретируются как рудоподводящие каналы (Масленникова, Масленников, 2007). Из нерудных минералов в канале труб широко распространен кварц.

В прожилково-вкрапленных халькопирит-пирит-сфалеритовых и пирит-халькопиритовых рудах встречены гнезда флюорита насыщенного зеленого цвета размером до 3 см в срastаниях с желто-зеленым флюоритом, кварцем, карбонатами и баритом (фиг. 2д–е). На катодолюминесцентных снимках диагностируются срastания двух генераций флюорита (фиг. 3и). Флюорит-I замещается флюоритом-II, на который, в свою очередь, нарастают кристаллы кварца. Кварц образует зональные кристаллы размером до 1.5 мм (кварц-I) и ксеноморфные зерна (кварц-II) в интерстициях между кристаллами кварца-I и сульфидами. Поздние генерации барита выполняют трещины во флюорите (см. фиг. 2е).

В апориолитовых серицит-кварцевых метасоматитах желто-зеленый флюорит образует гнезда размером до 2–3 см и жилы мощностью до 1 см и находится в срastании с карбонатами, баритом и кварцем (фиг. 4а–б). Границы между минералами четкие, без признаков коррозии. Барит и карбонаты присутствуют в виде прожилков. Прерывистые прожилки карбонатов мощностью 50–70 мкм рассекают флюорит-барит-кварцевые агрегаты.

На Александринском медно-цинково-колчеданном месторождении баймакского типа (близ

кого к куроко и рудноалтайскому типам), расположенном в риодацитах, флюорит фиолетового цвета обнаружен в кварц-карбонат-баритовых жилах мощностью 3–10 см из халькопирит-пирит-сфалерит-кварцевых метасоматитов (Закис, Белогуб, 2000). Он ассоциирует с сидеритом, образует ксеноморфные выделения в кварце, а также кубические кристаллы бледно-фиолетового цвета размером до 7 мм, нарастающие на кварц.

На Гайском медно-колчеданном месторождении уральского типа, расположенном в породах риолит-дацитового состава, жилы и гнезда флюорита в срastании с баритом обнаружены в околорудных метасоматитах (глубина отбора 1400 м). В основной прозрачно-бесцветной массе флюорита отмечаются включения кристаллов флюорита (до 1 см) светло-зеленого или светло-фиолетового оттенков.

Химический состав флюорита

Флюорит Сафьяновского месторождения характеризуется варьирующими содержаниями Y: от 4 до 160 г/т (табл. 1). Максимальные концентрации Y (160 г/т) отмечаются во флюорите из апориолитовых метасоматитов, промежуточные значения (40–130 г/т) установлены для флюорита из пиритовых руд и минимальные (4–9 г/т) – для флюорита халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых руд. Помимо Y, флюорит содержит и другие примеси, из них наибольшие вариации содержания Y установлены для Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Ba, Pb (табл. 1).

На Сафьяновском месторождении суммарные содержания P3Э составляют 80–150 г/т в зеленом флюорите из штокверковых халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых руд, 100–280 г/т – в желто-зеленом и бутылочно-зеленом флюорите из колломорфных пиритовых руд

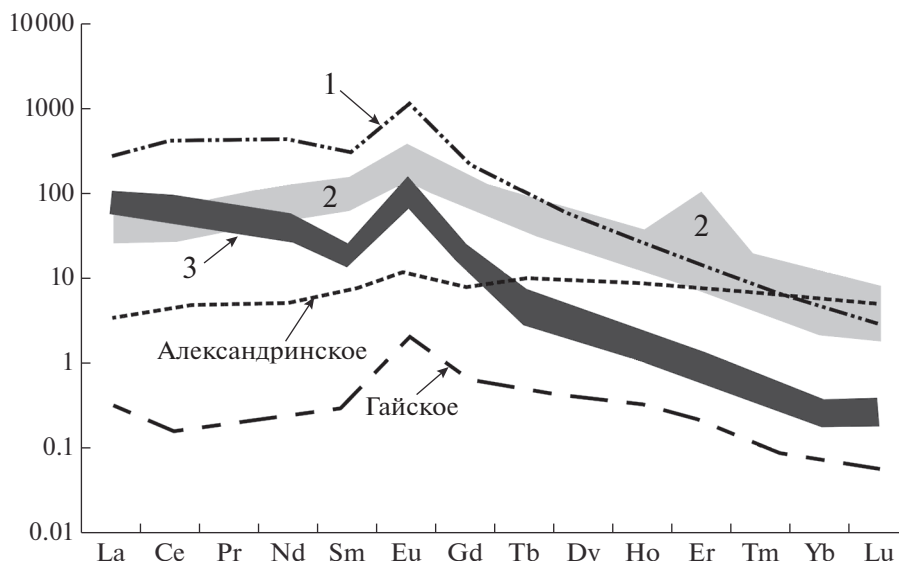
Таблица 1. Химический состав флюорита по данным ИСП-МС (г/г)

Месторождение	Сафьяновское							Гайское	Александринское
	Колломорфные пиритовые руды		Массивные халькопирит-сфалерит-пиритовые руды	Прожилково-вкрапленные халькопирит-пирит-сфалеритовые и халькопиритовые руды		Метасоматиты	бесцветный		
	бледно-зеленый до бутылочно-зеленого	бутылочно-зеленый		желто-зеленый	насыщенный зеленый				
Элемент/ № образца	Саф16	Саф17-2	Саф17-3	Саф17-7	Саф18-2	Саф18-3	Саф17-1	fluGai	fluAl
Sc	2.24	0.46	0.40	0.86	0.13	0.11	0.46	0.43	1.01
Ti	7.15	5.10	6.25	12.81	14.47	0.41	6.56	7.86	1.83
Cr	0.03	0.23	0.19	1.40	1.81	0.54	0.14	0.16	—
Mn	4.12	0.80	0.36	2.52	0.74	1.15	19.6	1.82	521
Co	0.37	0.93	0.74	1.17	0.31	0.86	0.83	2.35	3.23
Ni	129	6.13	5.31	86.0	3.61	12.15	6.13	24.7	12.7
Cu	10.0	1.31	6.72	112	9.60	15.3	0.82	1.26	3.67
Zn	20.0	56.7	184	666	6.25	16.3	108	8.36	927
Ga	7.41	0.25	0.38	1.12	0.23	0.61	0.40	0.10	0.10
As	49.4	0.79	0.35	3.27	0.43	0.59	0.42	0.10	0.20
Se	2.50	1.71	1.18	2.81	0.20	0.73	1.74	0.27	2.12
Sr	43.0	28.2	171	301	63.0	122	50.8	2.07	13.3
Cd	0.87	0.02	—	1.19	0.01	0.02	—	—	0.12
Sb	3.30	0.06	2.17	1.11	0.12	0.11	0.01	0.02	0.05
Ba	4399	3591	1161	3016	1306	1708	6836	140	226
Pb	20.8	2.03	2.08	3.02	0.02	0.31	0.14	0.25	12.8
Th	0.18	—	—	—	—	—	—	0.01	0.33
U	0.82	0.14	0.10	0.63	0.04	0.15	0.06	0.01	0.47

Таблица 1. Окончание

Месторождение	Сафьяновское							Александринское
	Колломорфные пиритовые руды		Массивные халькопирит-сфалерит-пиритовые руды	Прожилково-вкрапленные халькопирит-пирит-сфалеритовые и халькопиритовые руды	Метасоматиты	Гайское	Александринское	
	бледно-зеленый до бутылочно-зеленого	бутылочно-зеленый						
Цвет флюорита	Саф16	Саф17-2	Саф17-3	Саф17-7	Саф18-2	Саф18-3	Саф17-1	fluAl
Элемент/ № образца								
Y	124.0	82.25	48.43	131.32	3.70	8.82	157.02	3.95
La	16.30	10.17	14.47	14.81	15.10	27.22	17.83	0.09
Ce	53.80	24.52	42.06	29.48	33.84	63.30	39.65	0.14
Pr	9.63	4.63	7.71	5.78	3.87	7.12	6.65	0.02
Nd	69.21	30.59	44.71	38.49	15.06	28.77	44.51	0.14
Sm	25.72	13.59	12.93	17.78	2.36	4.40	14.99	0.06
Eu	23.30	14.20	13.48	15.65	4.27	10.18	9.49	0.15
Gd	34.30	23.98	17.64	29.47	2.84	5.81	25.23	0.17
Tb	3.57	2.41	1.45	3.21	0.13	0.32	2.14	0.02
Dy	17.00	11.01	6.24	15.14	0.56	1.25	10.84	0.13
Ho	2.40	1.62	0.89	2.34	0.07	0.16	2.26	0.02
Er	18.83	2.95	1.57	4.55	0.12	0.28	5.40	0.05
Tm	0.41	0.24	0.13	0.41	0.01	0.02	0.53	0.004
Yb	2.14	0.88	0.45	1.67	0.04	0.08	2.63	0.02
Lu	0.25	0.10	0.06	0.19	0.01	0.01	0.43	0.002
Сумма РЗЭ	276.8	140.89	163.77	178.96	78.27	148.93	182.59	1.02
Eu _N /Eu _N *	2.4	2.4	2.74	2.1	5.0	6.0	1.5	2.0

Примечание. Прочерк – элемент не обнаружен. $E_N/E_{N^*} = E_N/(Sm_N + Gd_N)/2$.



Фиг. 5. Нормированное к хондриту (McDonough, Sun, 1995) распределение РЗЭ во флюорите Сафьяновского, Гайского и Александринского колчеданных месторождений. 1–3 – типы флюорита по распределению РЗЭ (см. текст).

и 180 г/т – в желто-зеленом флюорите из апориолитовых метасоматитов (см. табл. 1). Общей чертой флюорита из всех типов минерализации месторождения является его обогащение легкими РЗЭ (70–200 г/т). Суммарные содержания РЗЭ в фиолетовом флюорите Александринского и бесцветном флюорите Гайского месторождений значительно ниже (18 и 1 г/т соответственно).

По распределению РЗЭ выделяется три типа флюорита: 1) обогащенный легкими РЗЭ – из колломорфных пиритовых руд, 2) обедненный легкими РЗЭ – из колломорфных пиритовых и массивных халькопирит-сфалерит-пиритовых руд и апориолитовых метасоматитов и 3) обедненный Sm и тяжелыми РЗЭ – из штокверковых пирит-сфалеритовых и халькопиритовых руд (фиг. 5). Для флюорита второго типа характерен небольшой дефицит Eu и наличие пика Er. В составе флюорита третьего типа отмечается плавное снижение содержаний от La к Sm. Общей чертой для флюорита второго и третьего типов являются сопоставимые содержания La и Ce. В целом тренды распределения лантаноидов повторяют друг друга, но уровень содержаний элементов снижается от первого типа флюорита к третьему.

Общим для изученных месторождений является положительная Eu-аномалия со значениями $Eu/Eu^* = 1.5–6.0$ (см. фиг. 4, табл. 2). Для сравнения в рудовмещающих субвулканических породах Сафьяновского месторождения отмечается отрицательная аномалия европия на уровне $Eu/Eu^* = 0.2–0.8$, а суммарные содержания РЗЭ не превышают 43 г/т (Молошаг и др., 2004). В метасоматитах приконтактной зоны, в отличие от

тренда пород, наблюдается положительная аномалия европия (Eu/Eu^* до 2) при невысоких содержаниях РЗЭ (сумма до 30 г/т) (Сорока и др., 2010).

Распределение РЗЭ во флюорите Гайского месторождения сходно с таковым во флюорите Сафьяновского месторождения, а отношение $Eu/Eu^* = 2$ (см. фиг. 4). Флюорит Александринского месторождения, в целом, характеризуется сходными содержаниями тяжелых и легких РЗЭ и слабой положительной Eu-аномалией ($Eu/Eu^* = 1.6$). Особенностью химического состава флюорита Александринского месторождения являются высокие содержания Mn (521 г/т), Zn (927 г/т) и повышенные – Y (18.45 г/т), Co (3.23 г/т) и Ni (12.7 г/т) относительно флюорита Гайского месторождения и флюорита из прожилково-вкрапленных сфалеритовых и халькопиритовых руд Сафьяновского месторождения (см. табл. 1). В бесцветном флюорите Гайского месторождения фиксируется Ni (до 24.7 г/т) (см. табл. 1).

Условия образования флюоритсодержащих жил

Для определения условий отложения флюорита и сосуществующих с ним барита и кварца изучено 40 двухфазных (водный раствор и газовый пузырек светлого и темного цвета округлой формы, занимающий 20–30% от общего объема включения) флюидных включений размером 10–40 мкм в рудах и метасоматитах Сафьяновского месторождения. Такие включения распределены в объеме минералов хаотично, встречаются поодиночке или небольшими группами. Это позво-

Таблица 2. Результаты анализа флюидных включений во флюорите, барите и кварце Сафьяновского и Гайского месторождений

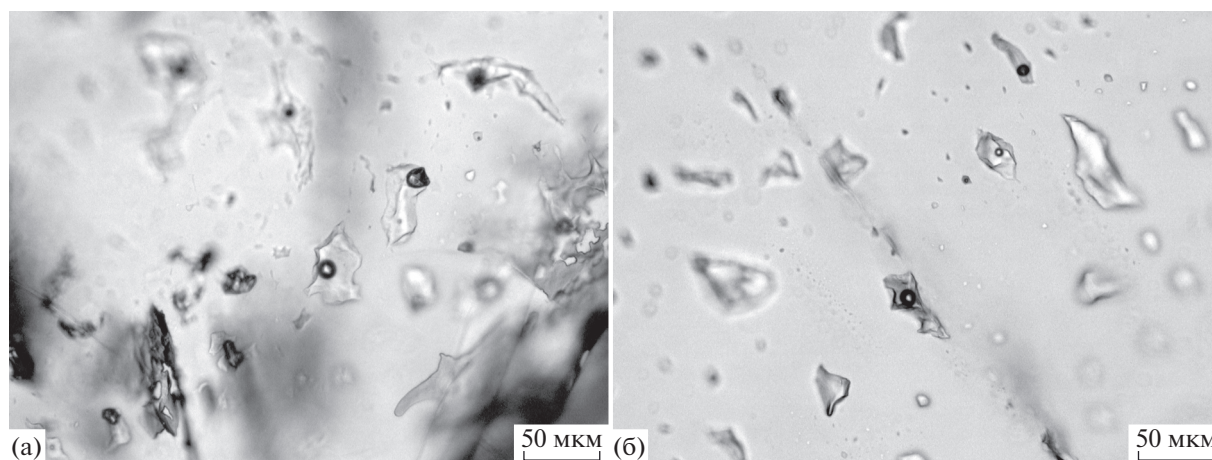
Место-рождение	Сафьяновское						Гайское
Минерал	Флюорит				Кварц	Барит	Флюорит
Тип минерализации	Колломорфные пиритовые руды	Массивные халькопирит-сфалерит-пиритовые руды	Прожилково-вкрапленные халькопирит-пирит-сфалеритовые и халькопиритовые руды	Метасоматиты	Прожилково-вкрапленные халькопирит-пирит-сфалеритовые и халькопиритовые руды	Колломорфные пиритовые руды	
$T_{\text{гом}}, ^\circ\text{C}$	160–180 (24)	170–220 (15)	210–250 (29)	200–230 (21)	220–280 (43)	200–240 (8)	190–230 (8)
$T_{\text{эвт}}, ^\circ\text{C}$	–21.4...–22.3 (7)	–23.7...–27.8 (3)	–23.7...–25.1 (10)	–20.2...–21.7 (13)	–21.3...–27.1 (19)	–24.9 (1)	–22.3...–27.4 (6)
$T_{\text{пл.льда}}, ^\circ\text{C}$	–2.7...–5.1	–1.8...–2.8	–2.8...–5.1	–2.0...–2.8	–3.8...–6.8	–2.8...–4.0 (5)	–2.6...–3.7 (8)
Соленость, мас. % NaCl-экв.	4.4–8.0 (24)	3.0–4.9 (15)	3.3–8.0 (29)	3.3–4.6 (21)	6.1–10.1 (43)	4.6–6.4 (5)	4.1–6.0 (8)

Примечание. В скобках указано количество измерений. На Сафьяновском месторождении изучен флюорит из образцов Саф17-2, Саф17-3, Саф17-7, Саф18-2, Саф18-3, Саф18-4, Саф17-1; кварц – из образцов Саф18-2, Саф18-3; барит – из образца Саф17-3; на Гайском месторождении – обр. fluGai.

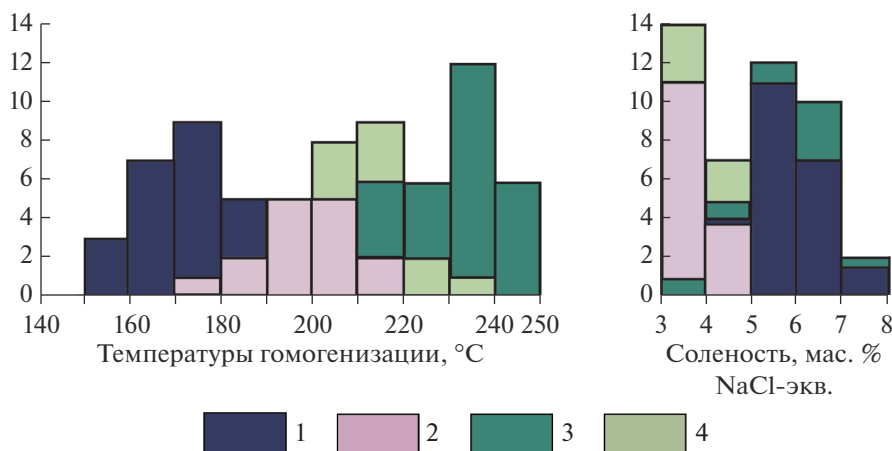
лило отнести их к первичным флюидным включениям и считать их захваченными при кристаллизации (Реддер, 1987). Вторичные включения мелкие (1–5 мкм), представлены одной фазой, в большом количестве встречаются вдоль залеченных трещин и изучению не подлежат. Присутствие включений с кристалликами твердой фазы или многофазных включений (водный раствор, газовый пузырек, жидкая углекислота и кристаллическая фаза) установлены не были.

Петрографическое изучение показало, что флюорит апориолитовых метасоматитов содержит большое количество газово-жидких включений сложной, часто удлиненной формы с извилистыми границами (фиг. 6а, б). В сосуществующем кварце флюидные включения также обильны, в барите они единичные или очень мелкие (менее 10 мкм).

Из-за малых размеров не удалось изучить включения во флюорите Александринского ме-



Фиг. 6. Флюидные включения во флюорите Сафьяновского месторождения. Проходящий свет, параллельные николи.



Фиг. 7. Гистограммы температур гомогенизации и солёности включений во флюорите Сафьяновского месторождения. Флюорит: 1 – колломорфных пиритовых руд, 2 – каналов в халькопирит-сфалерит-пиритовых рудах; 3 – метасоматитов; 4 – халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых руд.

сторождения. Результаты исследований флюидных включений приведены в табл. 2 и на фиг. 7.

Температуры гомогенизации (в жидкую фазу) флюидных включений во флюорите Сафьяновского месторождения составляют (°C): 160–180 с пиком значений на гистограмме 170–180 (пиритовые руды), 180–220 с пиком 190–210 (каналы в халькопирит-сфалерит-пиритовых рудах), 210–250 с пиком 230–240 (халькопирит-пирит-сфалеритовые и халькопиритовые руды) и 200–230 с пиком 200–220 (метасоматиты). Солёность флюидов составляет (мас. % NaCl-экв.): 4.4–8.0 с пиком значений 5–6 (пиритовые руды), 3.0–4.9 с пиком 3–4 (каналы в халькопирит-сфалерит-пиритовых рудах), 3.3–8.0 (халькопирит-пирит-сфалеритовые и халькопиритовые руды) с пиком 5–6 и 3.3–4.6 с пиком 3–4 (метасоматиты). Согласно температурам эвтектики (см. табл. 2), водные флюиды содержали NaCl с возможными примесями NaF, KF, KCl и Na₂SO₄.

В барите колломорфных пиритовых руд изучены двухфазные флюидные включения таблитчатой формы размером до 20 мкм. Температуры их гомогенизации в жидкость варьируют от 200 до 240°C. Криометрические параметры указывают на участие водного флюида с хлоридами Na и K с концентрациями 4.6–6.4 мас. % NaCl-экв. (см. табл. 2).

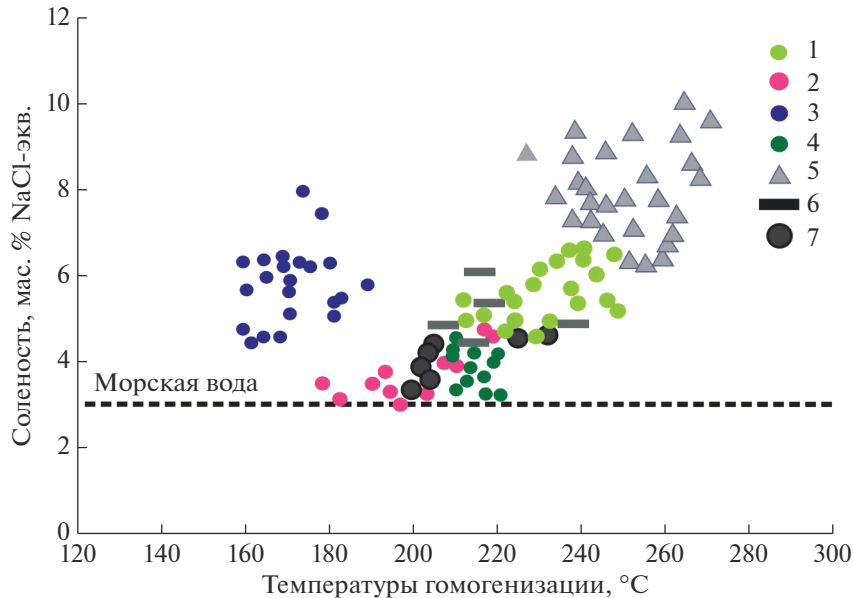
В позднем кварце, сосуществующем с флюоритом и баритом в прожилково-вкрапленных рудах халькопирит-пирит-сфалеритового и халькопиритового составов, проанализированы двухфазные газовой-жидкие включения размером до 20 мкм. Температуры их гомогенизации в жидкость составили 220–280°C. Криометрические параметры показали, что минерал отлагался при участии водно-хлоридного флюида с ионами Na

и K с концентрациями 6.1–10.1 мас. % NaCl-экв. (см. табл. 2).

Во флюорите Гайского месторождения были проанализированы двухфазные газовой-жидкие включения размером 5–20 мкм, имеющие овальную или удлиненную форму с извилистыми границами. Температуры гомогенизации включений в жидкую фазу изменяются от 190 до 230°C. Криометрические параметры отвечают хлоридному флюиду, содержащему ионы Na, K и F с концентрацией 4.1–6 мас. % NaCl-экв. (см. табл. 2).

На бинарной диаграмме (фиг. 8) отражена зависимость солёности и температур гомогенизации флюидных включений во флюорите, барите и кварце Сафьяновского и Гайского месторождений. Можно отметить, что полученные значения перекрываются, за исключением флюорита из колломорфных пиритовых руд и кварца из халькопирит-пирит-сфалеритовых (см. фиг. 8). В целом значения параметров минералообразования, установленные для флюорита двух месторождений, сопоставимы. Солёность растворов во флюидных включениях для всех минералов выше солёности морской воды (3.2 мас. % NaCl-экв.) (Visschoff, Rosenbauer, 1984). Между значениями температур гомогенизации и солёностью наблюдается отчетливая прямая зависимость. Максимальные температуры и значения солёности растворов установлены для кварца, который, согласно микроскопическим данным, формировался позже флюорита и барита в халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых рудах. Минимальные температуры гомогенизации при повышенной солёности характерны для флюорита из колломорфных пиритовых руд.

Известно, что температуры гомогенизации флюидных включений представляют собой минимальные температуры минералообразования



Фиг. 8. Соотношение солёности раствора во включениях и температур их гомогенизации во флюорите (1–4), кварце (5) и барите (6) Сафьяновского месторождения и флюорите Гайского месторождения (7).
1 – халькопирит-пирит-сфалеритовые и халькопиритовые руды; 2 – каналы в пиритовой руде; 3 – колломорфные пиритовые руды; 4 – метасоматиты.

(Roedder, 1984). Поэтому истинные значения последних оценивались путем введения поправок, величина которых зависит от давления и солёности растворов, к измеренным температурам гомогенизации. С учетом поправки на давление (+10°C (Potter, 1977)) общий интервал истинных температур образования флюорита Сафьяновского месторождения составляет 170–260°C, барита – 210–250°C, кварца – 230–290°C.

Изотопный состав серы и кислорода в барите и кислорода в доломите

Изотопный состав серы в барите, сосуществующем с флюоритом, варьирует от +21.5 до +25.6‰ (табл. 3). В колломорфных пиритовых рудах барит характеризуется широкими вариациями значений (+21.5...+25.3‰), а в барите из гидротермальных каналов в халькопирит-пирит-сфалеритовых рудах значения изменяются в узком интервале (+24.4...+25.6‰).

Изотопный состав кислорода в барите варьирует от +9.7 до +13.3‰. Аналогичные значения получены для барита колломорфных серноколчеданных руд в кровле сульфидного холма в центральной части сульфидной залежи (+9.9...+13.1‰). В доломите, ассоциирующем с флюоритом и баритом из метасоматитов, значения $\delta^{18}\text{O}$ повышены в сравнении с баритом и варьируют от +15.8 до +16.8‰.

Изотопный состав серы сульфидов (пирита, халькопирита и сфалерита) изменяется в узком

диапазоне (от +4.37 до +5.63‰) (см. табл. 3). Средние значения для пирита (+4.61‰) сопоставимы со сфалеритом (среднее +4.97‰) и ниже, чем для халькопирита (среднее +5.62‰).

Оценка температурного режима формирования барит-сульфидного парагенезиса с использованием изотопного геотермометра показывает, что минералы кристаллизовались в интервале 200–380°C ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{барит-сульфиды}}$ изменяется от 17.14 до 23.56‰). Соотношения величин $\delta^{34}\text{S}$ и $\delta^{18}\text{O}$, вынесенные на график (Field et al., 2005), показывают сходный диапазон температур.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Минеральные ассоциации флюорита

В отличие от других колчеданных месторождений Урала (Медноколчеданные..., 1992), на Сафьяновском месторождении флюорит обнаружен не только в рудовмещающих породах, но и в рудах, которые формировались одновременно в устьях гидротермальных источников (донные) и в придонных условиях (Масленников, 2006).

Донные руды, характеризующиеся тонкозернистыми, тонкокристаллическими и колломорфными текстурами, залегают в кровле сульфидного холма и представляют собой фрагменты гидротермальных плит (Масленников, 2006). В интерстициях между агрегатами развиты флюорит, барит, кварц, сфалерит, галенит, блеклые руды и халькопирит. Пирит-халькопирит-сфалеритовые

Таблица 3. Изотопный состав кислорода и серы в барите, карбонате и сульфидах Сафьяновского месторождения

№ п/п	Минерал, тип минерализации, место отбора образцов, номер образца	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰, V-SMOW}$	$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰, V-CDT}$
1	Барит; колломорфная пиритовая руда, обр. Саф–клф	+9.90	+20.9
		+10.90	+22.1
		+12.70	+22.7
		+12.78	+23.2
		+13.10	+23.5
	<i>среднее</i>	+13.13	+25.5
	<i>среднее</i>	+12.09	+22.9
2	Барит; колломорфная пиритовая руда с гнездами барита и флюорита, обр. Саф17-2	+9.67	+21.51
		+11.40	+24.24
		+11.97	+25.29
	<i>среднее</i>	+11.01	+23.68
3	Барит; массивная халькопирит-сфалерит-пиритовая руда; канал, заполненный баритом и флюоритом, обр. Саф17-7	+12.70	+24.43
		+12.78	+25.06
		+13.13	+25.58
	<i>среднее</i>	+12.87	+25.02
4	Доломит; жилы барита в сростании с карбонатами, флюоритом в аподацитовых породах, обр. Саф17-1	+15.83	–
		+16.03	–
		+16.77	–
	<i>среднее</i>	16.21	–
5	Пирит; колломорфная пиритовая руда с гнездами барита и флюорита, обр. Саф17-2	–	+4.37
		–	+4.50
		–	+4.87
		–	+4.61
	<i>среднее</i>	–	+4.70
	<i>среднее</i>	–	4.61
6	Пирит; массивная халькопирит-сфалерит-пиритовая руда; канал, заполненный баритом и флюоритом, Южная часть месторождения, обр. Саф17-7	–	+4.95
		–	+4.97
	<i>среднее</i>	–	+4.96
7	Сфалерит; массивная халькопирит-сфалерит-пиритовая руда; канал, заполненный баритом и флюоритом, обр. Саф17-7	–	+4.98
		–	+4.96
	<i>среднее</i>	–	+4.97
8	Халькопирит; массивная халькопирит-сфалерит-пиритовая руда; канал, заполненный баритом и флюоритом, обр. Саф17-7	–	+5.63
		–	+5.61
	<i>среднее</i>	–	+5.62

Примечание. Прочерк – не определялось. 1 – Главная рудная залежь; 2–8 – южный фланг месторождения.

каналы в донных гидротермальных рудах последовательно зарастали крустификационным халькопиритом и сфалеритом, а внутренние полости – флюоритом, баритом и кварцем. Для придонных разновидностей руд характерны жильные и прожилково-вкрапленные текстуры. Они локализованы в рудоподводящей зоне месторождения и формируют сульфидный штокверк в рудовмещающих кислых породах. В прожилково-вкрапленных пирит-халькопирит-сфалеритовых и пирит-халькопиритовых рудах флюорит ассоциирует с

кварцем, баритом и карбонатами, где они формируют гнезда и жилы.

Флюорит во всех изученных типах минерализации является одним из ранних минералов. Он кристаллизовался как синхронно с баритом, так и до отложения барита, кварца и карбонатов. Анализ взаимоотношений флюорита и сульфидов показывает их близодновременное отложение. В пользу этого свидетельствуют присутствие сульфидов в виде гнезд, захваченных при росте флюорита и барита, заполнение сульфидами межзер-

новых пространств в агрегатах барит-флюоритового состава, наличие тесных структур срастания и прорастания в рудах и отсутствие признаков замещения.

Химический состав флюорита

Важной примесью в составе флюорита является Y, который определяет основные типоморфные особенности минерала — цвет и люминесценцию. Содержания Y в рудах флюоритсодержащих полиметаллических месторождений различных регионов варьирует. Наиболее высокие его содержания (10–400 г/т, среднее 163 г/т) установлены для флюорита месторождений Таджикистана (Файзиев, 1989). В составе флюорита месторождения Кызыл-Чин (Горный Алтай) содержания Y составляют 8 г/т (Гусев, 2013). На месторождениях Северной Америки, Великобритании и Испании содержания Y во флюорите близки и варьируют от 5 до 31 г/т (Bau et al., 2003; Sanchez et al., 2010; Mao et al., 2016). Содержания PЗЭ во флюорите полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья, Средней Азии, Южного и Центрального Казахстана составляют, в среднем, около 100 г/т (Ганзеев, Сотсков, 1976). На объектах MVT в Великобритании, Северной Америке и Испании суммарные содержания PЗЭ не превышают 50 г/т (Bau et al., 2003; Sanchez et al., 2010; Mao et al., 2016).

Известно, что микроэлементный состав флюорита ответственен за его цвет. Флюорит Сафьяновского месторождения характеризуется зеленым цветом с разными оттенками. Обычно зеленый цвет связан с примесями Y, Eu, Sm и Yb (Марфунин, 1975). Эти элементы накапливаются в зелено-бело-желтом флюорите F–Ba-месторождений Германии (Dill, Weber, 2010). Зависимость между содержанием Y и цветом флюорита установлена на месторождениях флюорита Таджикистана: интенсивно окрашенный флюорит содержит повышенные концентрации Y, а его минимальные количества характерны для прозрачных бесцветных разновидностей минерала (Файзиев, 1989). Зеленый флюорит содержит больше Y, чем фиолетовый.

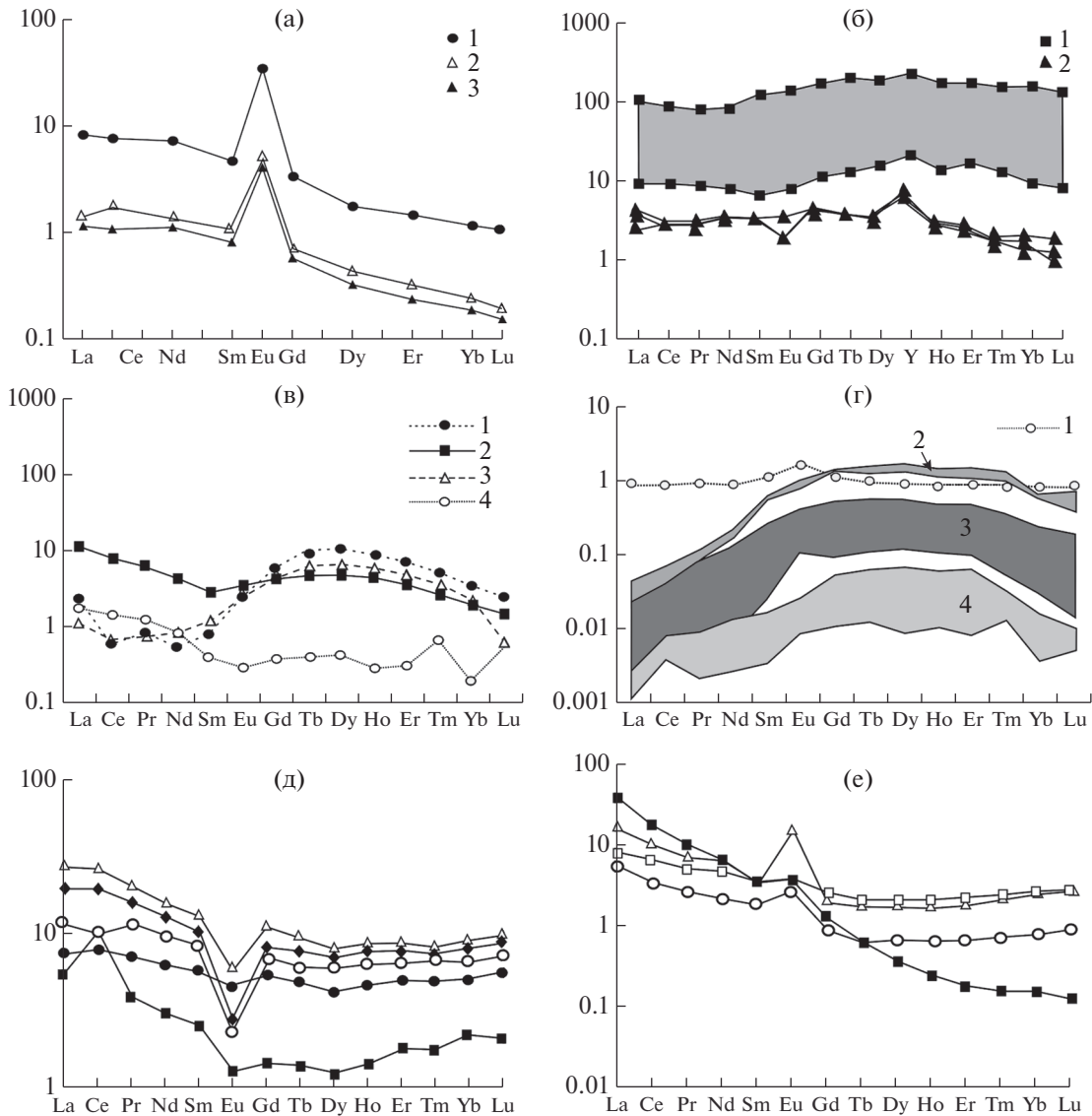
На Сафьяновском месторождении в зеленом флюорите-I отмечают повышенные содержания большинства элементов-примесей. Насыщенно-зеленый флюорит-II содержит меньше Y и Sm, а также средних и тяжелых PЗЭ. Присутствие пика Eg во флюорите-II может быть связано с присутствием микровключений ксенотима, известного в рудах Сафьяновского месторождения (Ярославцева и др., 2012). В этом минерале Y может замещаться как Eg, так и Dy, Tb, U и Th (Урусов, 1978). Синхронная кристаллизация флюорита и ксенотима привела к падению содержаний PЗЭ во флюорите-II. Следует отметить, что повы-

шенные содержания PЗЭ во флюорите также могут быть связаны с присутствием наноразмерных фаз других PЗЭ-содержащих минералов, например La-содержащего барита или апатита, обнаруженных в изученных образцах. Фиолетовый цвет флюорита Александринского месторождения обусловлен примесью Mn подобно таковому из F–Ba месторождений Германии (Dill, Weber, 2010).

Несмотря на разный цвет, флюориты Сафьяновского, Александринского и Гайского месторождений имеют сходные тренды распределения PЗЭ с различными по интенсивности пиками Eu. Особенностью минерала Сафьяновского месторождения является высокая концентрация Eu, преобладание LPЗЭ над TPЗЭ независимо от генерации минерала и состава руды. Во флюорите Александринского месторождения содержания PЗЭ снижаются, а в бесцветном флюорите Гайского месторождения они минимальны. Сходная зависимость суммарных концентраций PЗЭ от окраски минерала установлена во флюорите флюорит-барит-полиметаллических месторождений рудного района Астуриас в Испании: в бесцветном флюорите суммарные содержания PЗЭ не превышают 1 г/т, в фиолетовом флюорите они повышаются до 4 г/т, а в желтом — до 11 г/т (Sanchez et al., 2010).

Смена окраски флюорита — результат многостадийного минералообразующего процесса. В работах (Dill, Weber, 2010; Попов, Ерохин, 2010; Deng et al., 2014; Coşaney et al., 2017) отражена последовательная кристаллизация флюорита разного цвета, приуроченного к различным типам минерализации. Изучение многочисленных флюоритовых жил на F–Ba-месторождениях Германии показало, что первичный сине-черный флюорит осаждается из гидротермальных растворов на ранних стадиях и содержит низкие концентрации PЗЭ и Y (Dill et al., 2011). Поздний зеленый, белый и желтый флюорит образуется при ремобилизации ранних разновидностей флюорита и интенсивном взаимодействии растворов с вмещающими породами и оказывается обогащенным PЗЭ и Y.

Характер спектров PЗЭ во флюорите Сафьяновского месторождения сходен со спектрами для гидротермальных флюидов современных черных курильщиков поля ТАГ в Атлантическом океане (Mills, Elderfield, 1995) и некоторых полях задуговых бассейнов Лау и Манус, Тихий океан (Hongo, Nozaki, 2001). В них также отмечается интенсивный пик Eu и плавное падение содержания LPЗЭ к TPЗЭ (фиг. 9а). В целом гидротермальные флюиды, а также морская вода имеют относительно низкие содержания PЗЭ, но сульфиды, карбонаты и оксиды — минералы, слогающие современные сульфидные постройки, — концентрируют лантаноиды и характеризуются их повышенными содержаниями на один-два по-

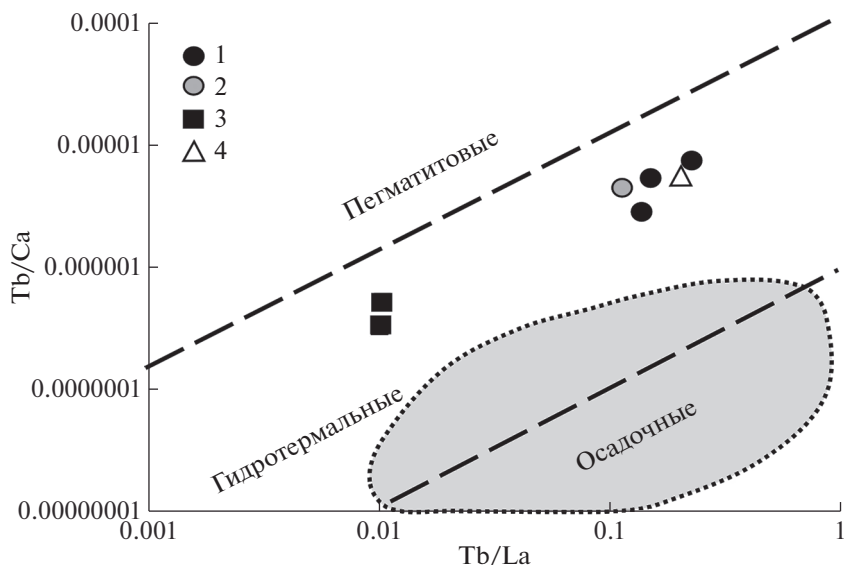


Фиг. 9. Распределение содержаний (г/т) РЗЭ в: а – гидротермальных флюидах черных курильщиков (1) и окисдно-железистых корках (2), поля ТАГ (3), (Mills, Elderfield, 1995); б – флюорите месторождения Астуриас (Турция): зеленый (1) и желтый (2) (Soğaney et al., 2017); в – флюорите месторождения Кахр-Абад (Иран): зеленый (1), фиолетовый (2), бесцветный до светло-желтого (3) флюорит из карбонатных вмещающих пород (4) (Alipour et al., 2014); г – флюорите месторождений Турции: флюорит из вмещающих вулканических пород (1), желтый (2), фиолетовый (3), бесцветный (4) (Sanchez et al., 2010); д, е – флюорите из измененных субвулканических пород (д) и метасоматитов приконтактовых зон рудных тел (е) Сафьяновского месторождения (Сорока и др., 2010).

рядка. В то же время спектры РЗЭ во флюорите Сафьяновского месторождения отличаются от таковых для флюорита из месторождений типа МVT в Испании, Турции, Ирана, Англии и Северной Америки (Bau et al., 2003; Sanchez et al., 2010; Alipour et al., 2014; Mao et al., 2016; Soğaney et al., 2017). Для зеленого и желтого флюорита из месторождений Турции, Ирана, Северной Америки характерны невысокие содержания лантаноидов и пологий профиль спектра, осложненный слабой положительной аномалией Eu (фиг. 9б–г). Отличия связаны с разным составом вмещающих пород и источником поступления элементов.

На месторождении Астуриас в Испании отмечается тенденция снижения концентраций элементов от желтого к фиолетовому и бесцветному флюориту (фиг. 9г), аналогичная установленной на колчеданных месторождениях Урала (см. фиг. 5).

Для сравнения на рисунке 9д–е приведены тренды распределения РЗЭ в рудовмещающих кислых породах и серицит-кварцевых метасоматитах приконтактовых зон рудных тел Сафьяновского месторождения. При общем относительно



Фиг. 10. Tb/Ca и Tb/La во флюорите различных типов минерализации Сафьяновского месторождения: 1 – колломорфных пиритовых руд; 2 – гидротермальных каналов в массивных халькопирит-сфалерит-пиритовых рудах; 3 – прожилково-вкрапленных халькопирит-пирит-сфалеритовых и халькопиритовых руд; 4 – метасоматитов. Поле “Осадочные” соответствует флюориту стратиформных барит-полиметаллических объектов (Mississippi Valey Type, MVT) (Markin et al., 2014).

низком содержании РЗЭ их распределение в метасоматитах соответствует таковому для кислых вулканитов. Однако в метасоматитах, в отличие от пород, наблюдаются повышенные концентрации ЛРЗЭ, обеднение тяжелыми лантаноидами и положительная аномалия Eu. Повышенные содержания ЛРЗЭ обусловлены присутствием обильного барита и акцессорных минералов, содержащих РЗЭ (например, гойяцита и монацита) (Сорока и др., 2010). Анализ распределения РЗЭ по флюориту из руд показал, что оно подобно вмещающим кислым породам и метасоматитам, а наличие Eu-аномалий разного знака свидетельствует об эволюции системы минералообразования. Согласно (Bau, Möller, 1992), положительная Eu-аномалия может указывать на высокотемпературные условия минералообразования (более 250°C) и присутствие Eu²⁺ в рудообразующем флюиде, т.е. на восстановительные условия среды.

Отношения Tb/La и Tb/Ca во флюорите являются генетическим показателем фракционирования РЗЭ в решетке минерала и индикатором его генезиса (Möller et al., 1976). На диаграмме (фиг. 10) точки флюорита Сафьяновского месторождения попадают в поле гидротермальных отложений. При этом точки флюорита из колломорфных руд, гидротермальных каналов и метасоматитов совпадают; обособленно расположены точки флюорита из прожилково-вкрапленных руд. Полученные поля соответствуют выделенным нами генерациям флюорита, отличающимся по цвету, геохимическим и термобарогеохимическим осо-

бенностям. Сопоставление полей, принадлежащих колчеданным месторождениям и стратиформным объектам типа MVT, показывает различия (см. фиг. 10). Для последних характерно концентрирование точек по нижней границе поля гидротермальных отложений с переходом в поле осадочного флюорита.

Условия формирования

Исследования флюидных включений показали, что флюорит Сафьяновского месторождения отлагался при температурах 170–260°C. Этот интервал не противоречит температурам минералообразующих флюидов (104–337°C), установленным ранее для руд этого месторождения (Викентьев, 2012).

Для флюорита-I колломорфных пиритовых руд температуры образования составляют 170–190°C (см. фиг. 7–8, табл. 3). Запечатывание гидротермальных каналов флюоритом-I в массивных халькопирит-сфалерит-пиритовых рудах происходило при температурах 180–230°C. Флюорит в метасоматитах формировался в интервале температур 210–240°C. Для флюорита-II из прожилково-вкрапленных руд температуры повышаются до 220–260°C. Повышенные и максимальные температуры соответствуют бариту-II (210–250°C) колломорфных руд и кварцу-II (230–290°C) прожилково-вкрапленных руд с преобладанием сфалерита и халькопирита (см. табл. 3).

Увеличение температур образования флюорита в ряду от более низкотемпературных колломорфных и тонкозернистых пиритовых руд к более высокотемпературным массивным и прожилково-вкрапленным пирит-сфалерит-халькопиритовым рудам сходно с тенденцией увеличения температур формирования барита из руд различных типов Главной рудной залежи Сафьяновского месторождения и современных гидротермальных полей Семенов-1 и 3 (ТАГ) (Safina et al., 2016). Так, барит в более низкотемпературных марказит-пиритовых рудах характеризуется пониженными температурами формирования (180–230°C), по сравнению с баритом в ассоциации со сфалеритом и минералами полиметаллической ассоциации (210–280°C), а барит, ассоциирующий с халькопиритом, показывает максимальные температуры формирования ($\geq 300^\circ\text{C}$). Полученные температуры гомогенизации были сопоставлены с данными, полученными с помощью изотопного сульфат-сульфидного геотермометра. Установлено, что максимальные значения различаются более чем на 100°C . При этом рассчитанные температуры (200–380°C) совпадают с температурами формирования барит-сульфидного парагенезиса в жилах сплошных и вкрапленных руд Главной рудной залежи Сафьяновского месторождения (200–410°C) (Мурзин и др., 2011). Более низкие температуры, полученные по ФВ, по сравнению с изотопными температурами, вероятно, связаны с низкой скоростью изотопно-обменных реакций при изменении температур флюидов, как было показано (Гриненко и др., 2008) для ряда колчеданных месторождений Урала и Забайкалья.

Отмечается низкая или умеренная концентрация солей в растворах (3–8, 4.6–6.4, 6–10 мас. % NaCl-экв.) флюидных включений во флюорите, барите и кварце соответственно. Отсутствие твердых фаз во включениях также свидетельствует о невысокой их концентрации. Максимальные концентрации солей (в 2–3 раза выше солёности морской воды) выявлены в кварце из прожилково-вкрапленных сфалерит-пирит-халькопиритовых и халькопиритовых руд месторождения. Возможно, это объясняется фазовой сепарацией флюида, когда в результате повышения температуры и давления происходит отделение газовой фазы, и флюид остается более солёным, а газовая составляющая, соответственно, становится низкосолёной (Pichavant et al., 1982; Wilkinson, 2001; Бортников и др., 2004). В пользу этого свидетельствует присутствие многочисленных однофазных газовых включений в кварце. Повышенные концентрации солей во флюорите низкотемпературных колломорфных пиритовых руд (170–190°C) (см. фиг. 8) возможно объяснить преобразованием морской воды в минералообразующий раствор при его взаимодействии с породами (присутствие примеси фтора, повышенные содержания P3Э).

В целом установленные значения температур гомогенизации и содержания солей в растворах типичны для многих современных рудообразующих систем и древних колчеданных месторождений (Бортников и др., 2011; Симонов и др., 2006). Тенденция увеличения значений температур и солёности от флюорита к бариту и к позднему кварцу была зафиксирована нами ранее для колломорфных пиритовых руд центральной части залежи Сафьяновского месторождения, вскрытой карьером (Safina et al., 2016).

Значения $\delta^{34}\text{S}$ для барита из колломорфных пиритовых руд Сафьяновского месторождения (в среднем +23.7‰, см. табл. 3) соответствуют изотопному составу серы морского сульфата в девонне-силуре (+23.0...+24.0‰) (Claypool et al., 1980). Этот изотопный состав сопоставим с таковым для барита колломорфных руд из центральной части залежи месторождения (в среднем $\delta^{34}\text{S} = +22.9‰$) (Safina et al., 2016) и отражает морской источник SO_4 . В барите массивных халькопирит-сфалерит-пиритовых руд отмечается сдвиг к несколько более высоким значениям $\delta^{34}\text{S}$ (в среднем 25.02‰, см. табл. 3). Также несколько повышенными значениями $\delta^{34}\text{S}$ (+24...+25‰) характеризуется барит из барит-сульфидных (пирит + сфалерит + халькопирит) жил в рудах Главной рудной залежи месторождения (Мурзин и др., 2011). Очевидно, что часть изотопов серы поступала из сульфатов морской воды, другая часть из окисляющихся сульфидов и, возможно, из рудовмещающих кислых пород. Известно, что риолиты, в сравнении с базальтами, обогащены тяжелым изотопом серы ($\delta^{34}\text{S}$ от +4 до +7‰) (Halbach et al., 2003).

Одной из особенностей изотопного состава серы сульфидов, ассоциирующих с изученным флюоритом и баритом, является утяжеленный, но достаточно узкий диапазон значений (+4.37...+5.63‰). Полученные данные сопоставимы с изотопным составом серы пирита донных гидротермальных и гидротермально-биогенных фаций – биоморфных, колломорфных и массивных руд Сафьяновского месторождения (+3.2...+5.3‰) (Масленникова, Масленников, 2007). В целом полученные значения для сульфидов попадают в интервал (–7.4...+7.5‰), характеризующий изотопный состав серы слабометаморфизованных колчеданных месторождений Урала (Викентьев, 2004).

Значения $\delta^{18}\text{O}$ барита (среднее +11.01 и +12.87‰, см. табл. 3) сопоставимы с таковыми для барита из колломорфных пиритовых руд в Центральной части рудной залежи месторождения (в среднем +12.09‰). Эти значения попадают в поле значений $\delta^{18}\text{O}$ для морских сульфатов в палеозое (+10...+20‰), но чуть ниже, чем в верхнем девонне (+15.28‰, среднее по 26 ан.) (Claypool et al., 1980).

В карбонате, ассоциирующем с флюоритом и баритом в метасоматитах южного фланга Сафьяновского месторождения, отмечается облегчение изотопного состава кислорода (в среднем +16.28‰, см. табл. 3) по сравнению с морскими карбонатами ($\delta^{18}\text{O} > +20\text{‰}$) (Ohmoto, Rye, 1979). В целом в карбонатах месторождения (в надрудных, околорудных и подрудных метасоматитах) наблюдается облегчение изотопного состава кислорода, в том числе и в карбонате известняков, которые перекрывают рудоносную кислую толщу (Сорока и др., 2019).

Источники элементов-примесей

Источником Eu для флюорита мог служить плагиоклаз кислых рудовмещающих пород месторождения, который растворяется в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма с высвобождением РЗЭ из кристаллической решетки (Yang et al., 2016). Суммарные содержания РЗЭ в плагиоклазе варьируют от первых до нескольких десятков ppm, причем среди них преобладают ЛРЗЭ и Eu при резко подчиненной роли тяжелых РЗЭ (Леснов, 2001). Появление обильного флюорита на Сафьяновском месторождении может быть также связано с растворением акцессорного фторапатита рудовмещающих пород при взаимодействии с гидротермальными флюидами. Активность F во флюидах возрастает от ранних к поздним стадиям минералообразования (Медноколчеданье..., 1992). Поступление фосфора из вулканогенных пород (базальты и андезиты) подтверждается расчетами баланса вещества на флюорит-барит-полиметаллических месторождениях Испании (Sanchez et al., 2010). Связь флюорита с породами кислого состава отмечена для большинства гидротермальных флюоритовых месторождений проявлений Таджикистана (Файзиев, 1989).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флюорит на Сафьяновском медно-цинково-колчеданном месторождении приурочен к гидротермальным рудам, формирующимся в устьях гидротермальных источников, и подрудным породам (штокверковая зона) и образовался на поздних стадиях гидротермального процесса, о чем свидетельствуют его взаимоотношения с другими минералами руд: заполнение интерстиций и полостей в каналах руд и образование жил в подрудных частях залежи.

Минералогические и петрографические данные свидетельствуют о том, что флюорит во всех типах руд Сафьяновского месторождения образовался до барита поздней генерации, кварца и карбонатов. В колломорфных пиритовых рудах флюорит отлагался совместно с халькопиритом, сфалеритом, галенитом и блеклыми рудами. Наложение

полиметаллической ассоциации с флюоритом и баритом на руды отмечается также на колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая и Кавказа. Находки флюорита подтверждают принадлежность Сафьяновского месторождения к рудноалтайскому типу месторождений.

Флюорит Сафьяновского месторождения характеризуется зеленым цветом, обусловленным повышенными содержаниями Y и РЗЭ по сравнению с фиолетовым флюоритом Александринского и бесцветным флюоритом Гайского колчеданных месторождений на Урале, а также с флюоритом месторождений MVT в Северной Америке, Испании, Турции и других странах. Типоморфной особенностью флюорита колчеданных месторождений, связанных с кислыми вулканитами, является положительная аномалия Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* > 1$).

По содержаниям РЗЭ во флюорите из руд и метасоматитов Сафьяновского месторождения выделяются три геохимических типа, связанных с их снижением от одного типа минерализации к другому, что отвечает стадийности кристаллизации флюорита (флюорит-I и II), и синхронным формированием редких аутигенных минералов, содержащих РЗЭ (ксенотим, гойяцит, апатит, монацит). Общим для флюорита всех типов минерализации является преобладание легких над тяжелыми лантаноидами и наличие пика Eu. Отношения Tb/La и Tb/Ca во флюорите различных типов отражают его гидротермальное происхождение.

В целом флюорит в колчеданных рудах Сафьяновского месторождения отлагался при участии средне- и умеренно-температурных низко-среднесоленых Na-K-F-хлоридных флюидов. При сопоставлении температур образования минерала и содержаний в нем Y и РЗЭ установлена зависимость: максимальные содержания Y и РЗЭ (40–130 и 100–280 г/т соответственно) отмечаются в пиритовых рудах (170–190°C), минимальные (4–9 и 80–150 г/т) – в рудах с преобладанием сфалерита и халькопирита (220–260°C). Флюорит в серицит-кварцевых метасоматитах по составу и свойствам флюидных включений и содержаниям Y (157 г/т) и РЗЭ (183 г/т) сопоставим с флюоритом из руд, что свидетельствует о близости условий формирования и источника элементов.

Изотопный состав серы в барите, сосуществующем с флюоритом, отражает доминирование в составе растворов сульфата морской воды. Залежи эвапоритов в рудном районе не известны. Поэтому можно предположить, что основу минералообразующих растворов составляла активизированная морская вода.

Проведенное сопоставление текстурно-структурных, минералого-геохимических, микротермометрических и изотопных данных с аналогичными данными по рудам и околорудным метасоматитам Главной рудной залежи Сафьяновского

месторождения свидетельствуют о единстве условий формирования как в центральной части залежи, так на ее южном фланге. Отличием рудной минерализации южного фланга залежи является присутствие обильного флюорита, что привело к формированию локальных участков с аномальными и повышенными содержаниями У и РЗЭ.

Таким образом, флюорит является потенциальным источником У и РЗЭ не только в карбонатных породах с флюорит-барит-полиметаллической минерализацией (МVT), но и в колчеданных рудах, связанных с вулканогенно-осадочными породами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны главному геологу ОАО “Сафьянмедь” Н.В. Лещеву за содействие в проведении полевых работ, Е.В. Белогуб и М.Е. Притчину за любезно предоставленные образцы для исследований, Л.В. Леоновой за выполнение аналитических исследований, И.Ю. Мелекесцевой за обсуждение результатов исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проведены при финансовой поддержке государственной темы (номер государственной регистрации АААА-А19-119061790049-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисенко А.С.* Изучение солевого состава растворов газовой-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. 1997. № 8. С. 16–28.
- Бортников Н.С., Симонов В.А., Богданов Ю.А.* Флюидные включения в минералах из современных сульфидных построек: физико-химические условия минералообразования и эволюция флюида // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46. № 1. С. 74–87.
- Бортников Н.С., Симонов В.А., Амплиева Е.Е., Ставрова О.О., Фуке И.* Физико-химические условия гидротермальных рудообразующих систем “черных курильщиков”, ассоциирующих с мантийными гипербазитами в Центральной Атлантике // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1790–1801.
- Викентьев И.В.* Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, 2004.
- Викентьев И.В.* Параметры гидротермальных флюидов для недеформированных колчеданных месторождений Урала // Минералогический сборник. 2012. № 62. Вып. 2. С. 47–58.
- Волчек Е.Н., Нечухин В.М.* Особенности формирования восточного сегмента Уральского палеозойского орогена в условиях аккреции и коллизии // Литосфера. 2014. № 6. С. 45–53.
- Ганзеев А.А., Сотсков Ю.П.* Редкоземельные элементы во флюорите // Геохимия. 1976. № 3. С. 390–395.
- Гриненко В.А., Устинов В.И., Гриненко Л.Н.* Условия формирования сульфид-сульфат ассоциаций гидротермальных месторождений по изотопным и термобарометрическим данным // Геохимия. 2008. № 9. С. 1015–1021.
- Гусев А.И.* К геохимии флюорита Горного Алтая // Успехи современного естествознания. 2013. № 11. С. 103–107.
- Закис А.С., Белогуб Е.В.* Необычная друзовая минерализация на Александринском медно-цинково-колчеданном месторождении (Южный Урал). Металлогения древних и современных океанов – 2000. Миасс: ИМин УрО РАН, 2000. С. 145–148.
- Колчеданные месторождения СССР / Е.И. Богданова, С.Н. Иванов, Г.А. Курицына М.: Наука, 1983.
- Контьарь Е.С.* Месторождения свинца и цинка в истории формирования земной коры // Литосфера. 2016. № 3. С. 5–26.
- Коровко А.В., Грабежьев А.И., Двоглазов Д.А.* Метасоматический ореол Сафьяновского цинково-медного месторождения (Средний Урал) // ДАН СССР. 1988. Т. 303. № 3. С. 692–695.
- Коротеев В.А., Язева Р.Г., Бочкарев В.В., Молошаг В.П., Коровко А.В., Шереметьев Ю.С.* Геологическое положение и состав сульфидных руд Сафьяновского месторождения (Средний Урал). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 1997.
- Леснов Ф.П.* Геохимия редкоземельных элементов в плагиоклазах // Геология и геофизика. 2001. № 6. С. 917–936.
- Марфунин А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975.
- Масленников В.В.* Литогенез и колчеданообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2006.
- Масленникова С.П., Масленников В.В.* Сульфидные трубы палеозойских “черных курильщиков” (на примере Урала). Екатеринбург, Миасс: УрО РАН, 2007.
- Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д.* Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014.
- Медноколчеданные месторождения Урала: Условия формирования / Ред. В.А. Прокин, И.Б. Серавкин, Ф.П. Буслаев и др. Екатеринбург: УрО РАН, 1992.
- Молошаг В.П., Грабежьев А.И., Викентьев И.В., Гуляева Т.Я.* Фации рудообразования колчеданных месторождений и сульфидных руд медно-золото-порфировых месторождений Урала // Литосфера. 2004. № 2. С. 30–51.
- Мурзин В.В., Сафина Н.П., Молошаг В.П.* Изотопный состав серы минералов и H₂S флюида барит-сульфидных жил Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Ср. Урал) // Ежегодник-2010, Тр. ИГГ УрО РАН. 2011. Вып. 158. С. 119–121.
- Попов М.П., Ерохин Ю.В.* Типоморфные особенности флюорита Мариинского месторождения бериллия (Уральские Изумрудные копи) // Литосфера. 2010. № 4. С. 157–162.
- Пучков В.Н.* Палеоокеанические структуры Урала // Геотектоника. 1993. № 3. С. 18–34.
- Реддер Э.* Флюидные включения в минералах: в 2-х т. Т. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.

- Симонов В.А., Ковязин С.В., Тереня Е.О., Масленников В.В., Зайков В.В., Масленникова С.П. Физико-химические параметры магматических и гидротермальных процессов на колчеданном месторождении Яман-Касы, Южный Урал // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 5. С. 423–439.
- Сорока Е.И., Молошаг В.П., Петрищева В.Г. Глиноземистая минеральная ассоциация с алунитом в рудовмещающих породах Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2010. № 6. С. 112–119.
- Сорока Е.И., Притчин М.Е., Лютоев В.П., Смолева И.В. Физико-химические исследования карбонатов Сафьяновского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал) // Вестник Пермского университета. Т. 18. № 2. 2019. С. 152–164.
- Урусов В.С. Пределы изоморфных замещений и термобарометрия // Геохимия. 1978. № 4. С. 531–546.
- Файзиев А.Р. Иттрий во флюорите из эндогенных проявлений СССР // Геохимия. 1989. № 7. С. 1037–1042.
- Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. Геология и рудные парагенезисы Сафьяновского колчеданного месторождения в среднеуральском шарьяже // Геология руд. месторождений. 1991. Т. 33. № 4. С. 47–58.
- Ярославцева Н.С., Масленников В.В., Сафина Н.П., Лещев Н.В., Сорока Е.И. Углеродсодержащие алевропелиты Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2012. № 2. С. 106–125.
- Alipour S., Abedini A., Talaei B. Geochemical characteristics of the Qahr-Abad fluorite deposit, southeast of Saqqez, western Iran // Arabian J. Geosci. 2014. V. 8. № 9. P. 7309–7320.
<https://doi.org/10.1007/s12517-014-1747-6>
- Bau M., Romer R.L., Lüders V., Dulski P. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr–Nd–Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England // Miner. Deposita. 2003. № 38. P. 992–1008.
<https://doi.org/10.1007/s00126-003-0376-x>
- Bau M., Möller P. Rare earth element fractionation in metamorphic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Mineral. Petrol. 1992. № 45. P. 231–246.
<https://doi.org/10.1007/BF01163114>
- Bauer D., Diamond D., Li J., Sandalow D., Telleen P., Wanner B. U.S. Department of energy critical materials strategy. 2010.
<https://doi.org/10.2172/1000846>
- Bischoff J.L., Rosenbauer R.J. The critical point and two-phase boundary of seawater, 200–500°C // Earth Planet. Sci Lett. 1984. V. 68. №. 1. P. 172–180.
[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(84\)90149-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(84)90149-3)
- Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H., Zak I. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // Chem. Geol. 1980. № 28. P. 199–260.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Coşanay P., Kirat E., Çevik N., Kızılkant C., Mutlu H., Koç S. Geochemical, microthermometric, and isotopic constraints on the origin of fluorite deposits in Central Anatolia, Turkey // Turk. J. Earth Sci. 2017. № 26. P. 206–226.
<https://doi.org/10.3906/yer-1701-13>
- Deng X.H., Chen Y.J., Yao J.M., Bagas L., Tang H.S. Fluorite REE-Y (REY) geochemistry of the ca. 850 ma Tumen molybdenite fluorite deposit, eastern Qinling, China: constraints on ore genesis // Ore Geol. Rev. 2014. V. 63. P. 532–543.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.009>
- Dill H.G., Weber B. Variation of color, structure and morphology of fluorite and the origin of the hydrothermal F–Ba deposits at Nabburg Wölsendorf, SE Germany // J. Mineral. Geochim. 2010. V. 187. № 2. P. 113–132.
<https://doi.org/10.1127/0077-7757/2010/0169>
- Dill H.G., Hansen B.T., Weber B. REE contents, REE minerals and Sm/Nd isotopes of granite- and unconformity-related fluorite mineralization at the western edge of the Bohemian Massif: With special reference to the Nabburg-Wölsendorf District, SE Germany // Ore Geol. Rev. 2011. № 40. P. 132–148.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.003>
- Field C.W., Zhang L., Dilles J.H., Rye R.O., Reed M.H. Sulfur and oxygen isotopic record in sulfate and sulfide minerals of early, deep, pre-Main Stage porphyry Cu–Mo and late Main Stage base-metal mineral deposits, Butte district, Montana // Chem. Geol. 2005. V. 215. P. 61–93.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.049>
- Genç Y. Genesis of the Neogene interstratal karst-type Pöhrenk fluorite–barite (±lead) deposit (Kırşehir, Central Anatolia, Turkey) // Ore Geol. Rev. 2006. № 29. P. 105–117.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.11.005>
- Halbach P. E., Tunnicliffe V., Hein J. R. Energy and mass transfer in marine hydrothermal systems // 89th Dahlem Workshop, Berlin, 2003. 365 p.
- Hongo Y., Nozaki Y. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits and Calyptogena shell from the Iheya Ridge vent field, Okinawa Trough // Geochem. J. 2001. V. 35. P. 347–354.
<https://doi.org/10.2343/geochemj.35.347>
- Mao M., Simandl G.J., Spence J., Neetz M., Marshall D. Trace element composition of fluorite and its potential use as an indicator in mineral exploration // Geological Fieldwork 2015, British Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological Survey Paper 2016–1. P. 181–206.
- Markin S.A., Simandl G.J., Marshall D. Fluorite and its potential as an indicator mineral for carbonate-related rare earth element deposits // Geological Fieldwork 2013, British Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological Survey Paper 2014–1. P. 207–212.
- McDonough W.F., Sun S.-S. The composition of the Earth // Chemical Geology. 1995. V. 120. P. 223–253.
- Möller P., Parekh P.P., Schneider H.J. The application of Tb/Ca–Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis // Miner. Deposita. 1976. № 11. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1007/BF00203098>
- Mills R.A., Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26 N Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. № 17. P. 3511–3524.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00224-N](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00224-N)
- Ohmoto H., Rye R.O. Isotopes of sulfur and carbon. In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits / Barnes H.L. (ed). J. Wiley and Sons, 1979. P. 509–567.

- Pichavant M., Ramboz C., Weisbrod A.* Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data. I. Phase equilibria analysis – A theoretical and geometrical approach // *Chem. Geol.* 1982. V. 37. P. 1–27.
- Potter R.W.* Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl–H₂O // *U.S. Geological Survey J. Res.* 1977. V. 5. P. 603–607.
- Roedder E.* Fluid inclusions: Reviews in Mineralogy // Mineralogical Society of America. 1984. V. 12. P. 644.
- Rajabzadeh M.A.* A fluid inclusion study of a large MVT barite-fluorite deposit: Komshech, Central Iran // *Iran. J. Sci. Technol.* 2007. № 31. P. 73–87.
<https://doi.org/10.22099/ijsts.2007.2318>
- Safina N.P., Melekestseva I.Yu., Nimis P., Ankusheva N.N., Yuminov A.M., Kotlyarov V.A., Sadykov S.A.* Barite from the Saf'yanovka VMS deposit (Central Urals) and Semenov-1 and Semenov-3 hydrothermal sulfide fields (Mid-Atlantic Ridge): a comparative analysis of formation conditions // *Miner. Deposita.* 2016. V. 51. № 4. P. 491–507.
<https://doi.org/10.1007/s00126-015-0617-9>
- Sánchez V., Cardellach E., Corbella M., Vindel E., Martín-Crespo T., Boyce A.J.* Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data // *Ore Geol. Rev.* 2010. № 37. P. 87–100.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2009.12.001>
- Yang Y., Rusakov V.Yu., Kuz'mina T.G.* Rare Earth Elements in the Ore-Bearing Sediments of the Krasnov and Semenov Hydrothermal Fields, Mid-Atlantic Ridge // *Geochem. Int.* 2016. V. 54. № 3. P. 280–292.
<https://doi.org/10.1134/S0016702916010110>
- Werner R.A., Brand W.A.* Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. V. 15. P. 501–519.
<https://doi.org/10.1002/rcm.258>
- Wilkinson J.J.* Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // *Lithos.* 2001. V. 55. P. 229–272.
[https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00047-5)