

ГЕОЛОГИЯ, ПОИСКИ И РАЗВЕДКА ТВЁРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, МИНЕРАГЕНИЯ

УДК 549.74(470.5)

Физико-химические исследования карбонатов Сафьяновского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал)

Е.И. Сорока^а, М.Е. Притчин^а, В.П. Лютоев^б, И.В. Смолева^б

^а Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15
E-mail: soroka@igg.uran.ru

^б Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54
E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

(Статья поступила в редакцию 11 декабря 2018 г.)

Рассмотрена карбонатная жильная минерализация в породах Сафьяновского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал), представленная кальцитом, железистыми разностями магнезита и доломита, сидеритом, арагонитом. Кальцитовая, доломитовая и рассеянная сидеритовая минерализация сосредоточена в кварц-плагиоклаз-карбонат-хлоритовых породах надрудной зоны. Сидерит-магнезитовая прожилковая минерализация развита в околорудных метасоматитах на контакте с массивной медно-цинковой рудой в ассоциации с баритом, каолинитом и гидрослюдой. Рассеянная и прожилковая магнезитовая минерализация встречается в кварц-каолинит-серицит-хлоритовых подрудных метасоматитах. Жильный арагонит обнаружен в околорудных метасоматитах на глубине 240 м, новообразованный кальцит – в гидротермально-измененных известняках на глубине 275 м. Карбонаты отличаются по содержанию и распределению РЗЭ, С-О изотопии, по интенсивности ЭПР спектра Mn^{2+} в карбонатах. В целом зональность распределения карбонатов в околорудных породах Сафьяновского месторождения соответствует зональности уральского типа, отмеченной на некоторых колчеданных месторождениях Южного Урала, в околорудной части карбонаты представлены более железистыми разностями по сравнению с надрудной частью. Исследования показали, что карбонатная минерализация на Сафьяновском месторождении является естественным продолжением пострудных преобразований вмещающих пород и их тектонического разрушения при релаксации внутренних напряжений.

Ключевые слова: Сафьяновское медно-колчеданное месторождение, метасоматическая зональность, кальцит, Fe-магнезит, доломит, арагонит, сидерит-магнезитовая минерализация, пирит-халькопиритовые, сфалерит-пиритовые руды.

DOI: 10.17072/psu.geol.18.2.152

Введение

Все колчеданные залежи Урала сопровождаются ореолами метасоматических изменений вмещающих пород, причем размеры метасоматических зон обычно превышают рудные тела. Околорудные изменения являются индикаторами условий формирования руд и важными поисковыми признаками. Карбонаты часто встречаются в ореоле изменений околорудных пород и играют важную роль в зональности их строения. В частности, на колчеданных месторождениях уральского типа карбонат обычно присут-

ствует в метасоматических породах лежачего бока рудных тел, но его проявления, количество и состав неодинаковы на различных месторождениях (Медно-колчеданные..., 1992). Таким образом, состав карбонатов, их место в метасоматическом ореоле месторождения могут являться индикаторами минералообразующих процессов и источника рудообразующего флюида.

Сафьяновское медно-колчеданное месторождение находится в 12 км северо-восточнее г. Реж (Свердловская область) и приурочено к южной части Режевской структурно-формационной зоны. В ее строе-

На горизонте 100-110 м, счет от забоя, в северо-западной части карьера были отобраны образцы 17/14, 18/14, 33/14, 34/1, 20/15, 27/15, 28/15. Для определения минерального состава пород и карбонатов применялся метод рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), лаборатория ФХМИ ИГГ УрО РАН, и ИК-спектроскопия (фурье-спектрометр Люмекс ФТ-02, лаборатория минералогии Института геологии Коми НЦ УрО РАН). Установлено, что карбонаты представлены кальцитом, доломитом, Fe-доломитом и сидеритом. Вмещающие породы северо-западной части карьера являются измененными андезитами. Андезиты, их брекчии и туфы слагают единичные линзовидные тела северо-восточного простирания и западного падения. Их мощность увеличивается с севера на юг и достигает первых сотен метров. Породообразующими минералами являются кварц, плагиоклаз альбитового состава, карбонаты, хлорит. В незначительном количестве присутствуют гидрослюда, серицит, каолинит, пирит. Акцессорные минералы: амфибол, апатит, барит, гранат, циркон.

В породах повсеместно развиты микро-трещины, заполненные кварцем и кальцитом (рис. 3, а). Преобладают три системы трещин: 1) с углом падения 35° по азимуту на ЮЮВ; 2) 40° по азимуту 360° на север; 3) 60° по азимуту 135° , ЮВ, развиты как трещины скалывания, так и растяжения (Кисин, 2009). Мощность их от миллиметров до нескольких сантиметров. Доломит чаще встречается в виде отдельных зерен. В некоторых измененных разностях андезитов встречается рассеянный сидерит (рис. 3, б).

В восточном, юго-восточном и южном борту карьера на горизонтах 100-52 м карбонатная минерализация представлена доломитом и переходными разностями магнезита, который образует изоморфный ряд с сидеритом ($MgCO_3 - FeCO_3$). Здесь были отобраны пробы жильных карбонатов (рис. 2) как непосредственно на контакте с массивной рудой, так и на расстоянии нескольких метров в измененных, часто брекчированных риодацитах и вкрапленных рудах. Минеральный состав вмещающих пород: кварц, слюда, хлорит, каолинит, пирит. Акцессорные минералы: апатит, барит, гипс, гранат, циркон.

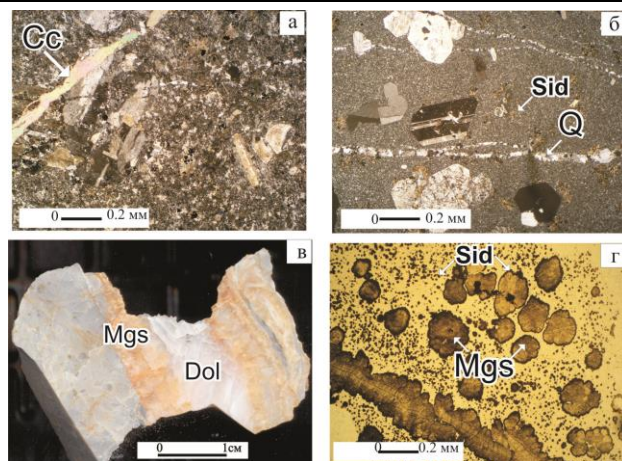


Рис.3. Карбонатная минерализация в околорудных породах Сафьяновского месторождения (горизонты карьера 100-(-)52 м): а – прожилки кальцита в андезите; б – рассеянный сидерит в измененном андезите; в – доломит-магнезитовые жилы (48/12); г – магнезит-сидеритовые прожилки и тонкодисперсные сростки железистого магнезита-сидерита (8/14). Cc – кальцит; Mgs – магнезит; Dol – доломит; Sid – сидерит. Изображение в проходящем и отраженном свете

Мощность жил от первых миллиметров до нескольких сантиметров. Крупные жилы имеют зональное строение: центральная часть обычно представлена доломитом, а краевые – Fe-магнезитом (рис. 3, в). Жилы нередко подвержены дроблению с наложенной кварц-магнезитовой минерализацией, где магнезит представлен мелкозернистым агрегатом удлиненных зерен размером не более 1 мм, пустоты между которыми заполнены кварцем и каолинитом (Сорока и др., 2014). Содержание железа в магнезите колеблется в интервале 4.5-6 ат.%. Содержание железа в магнезите породы и мелких прожилков колеблется от 5-6 ат.% (на контакте с вмещающими породами) до 17-19 ат.% (в центре прожилка). Содержание Ca и Mg в доломите крупных жил равномерно во всем объеме зерен и составляет 24 ат.%, содержание Fe от 0 до 0.8 ат.% (анализы выполнены при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV (JEOL) с ЭДС-спектрометром Inca Energy 450 в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН, аналитик С.П. Главатских).

Пробы 48/12, 49/12 (горизонт 72 м) были разделены на жильную, преимущественно карбонатную составляющую (б), и породную

часть (с). Карбонат жильных проб по данным рентгеновской дифракции и ИКС относится к магнезиту с небольшой примесью доломита. Рассчитанные параметры кристаллической решетки несколько больше обычных (обр. 48/126, 49/126): для магнезита – $a=4.64\text{Å}$, $c=15.08\text{Å}$, для доломита – $a=4.81\text{Å}$, $c=16.05\text{Å}$, что свидетельствует об изменчивости состава в результате изоморфных замещений Mg атомами Fe. Проба 48/12с в основном представлена кварцем и хорошо упорядоченным каолинитом. Карбонатная фаза также является магнезитовой без следов доломита. Магнезит из обр. 8/14 (рис. 3, г) в парагенезисе с сидеритом характеризуется повышенным значением параметра элементарной ячейки c ($a = 4.70 \pm 0.01$, $c = 15.38 \pm 0.03 \text{Å}$) за счет примесного железа. Центральные части обособлений и прожилков представлены Fe-магнезитом, краевые – сидеритом, содержащим Zn.

Нужно отметить, что магнезитовая минерализация на месторождении встречается в околорудных породах и на более глубоких горизонтах, вскрытых при подземной обработке (горизонты -10 м и -35 м). В рудах, часто в прожилках и пустотах, встречается кальцит в ассоциации с баритом, гипсом и флюоритом (Сорока и др., 2018). Кроме того, в околорудных породах на глубине 240 м встречен жильный арагонит. Породы представляют собой измененные вулканиты состава: кварц, слюда, полевые шпаты, альбит, анортит. Арагонит заполняет крупные трещины, представлен волокнистой разновидностью (рис. 4).



Рис. 4. Жильный арагонит из околорудных метасоматитов Сафьяновского месторождения (горизонт (-)52 м)

По данным РСА, параметры решетки арагонита: $a=4,958(3)\text{Å}$, $b=7,967(5)\text{Å}$, $c=5.739(8)\text{Å}$.

В разрезе рудовмещающей толщи Сафьяновского месторождения присутствуют нижнекаменноугольные и девонские известняки. Известняки карбона (турне) были сняты при вскрыше карьером (мощность их около 30 м). В данной работе изучались образцы измененных девонских известняков (Анфимов и др., 2015), вскрытых горной выработкой на глубине 285 м на западном фланге месторождения. В интервале шириной около 10 м в зоне разлома на контакте с серпентинитами Режевского массива вскрыты породы практически черного цвета, сильно рассланцованные, трещиноватые. с зеркалами скольжения и битуминозным веществом. В этом интервале были отобраны пробы кальцитового известняка (обр. ш10/12) и монофракции жильного кальцита (обр. ш10/12ж). Установлено, что в юго-восточном направлении известняки выклиниваются и переходят в углисто-кремнистые породы. Вне зоны разлома известняки микрозернистые сгустково-детритовые, разбиты трещинами с кальцитом и углеродисто-кремнистым материалом (Анфимов и др., 2015). Из них была отобрана проба известняка ш1/14. Образец ш1/14 представлен доломитом со значительной долей кварца (около 25 %). Образец ш10/12ж – это кальцит с незначительными (менее 1 %) примесями кварца и доломита.

Анализы проб карбонатов на редкоземельные элементы (РЗЭ) выполнялись в лаборатории ФХМИ ИГГ УрО РАН методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре ELAN 9000 (аналитики Н.В Чередниченко, Л.К Дерягина). Содержания РЗЭ (REE) элементов приведены в табл. 1.

По содержаниям РЗЭ (REE) и их распределению выделились 4 типа жильных карбонатов околорудных пород Сафьяновского месторождения (рис. 5). К 1-му типу относятся жильные кальциты северо-западной части карьера, в которых относительно высокие содержания РЗЭ (табл. 1). Их кривые распределения РЗЭ имеют отчетливый наклон, $LREE > HREE$, и либо отсутствие европейской аномалии (обр. 17/14), либо

Eu/Eu* > 1. 2-й тип – это магнезиты и доломиты юго-восточного борта, для которых характерны также относительно высокие значения PЗЭ и Ce/La, Eu/Eu* < 1 (табл. 1). К 3-му типу относятся гидротермально измененные известняки и новообразованный кальцит из известняка с Eu/Eu* < 1, низкими содержаниями PЗЭ и относительно высоким отношением Ce/La. Распределение PЗЭ 4-го

типа характеризуется средними значениями содержаний и пологими кривыми без аномалий, где LREE ~ HREE, либо LREE < HREE (обр. 19/15, 28/15, ш 2/16). При этом кривая распределения PЗЭ арагонита (обр. ш 2/16) отличается от остальных по HREE > LREE (рис. 5). Кроме того, для арагонита определено относительно высокое значение Y (табл. 1).

Таблица 1. Содержание редкоземельных элементов (г/т) в карбонатах Сафьяновского месторождения

Элементы	17/14 ж	33/14 ж	34/14	1/14	2/14	3/14	Ш 10/12	Ш 10/12 ж	Ш 2/16	Саф. 19/15	Саф. 20/15	Саф. 27/15	Саф. 28/15
La	13,07	11,372	14,157	1,598	12,084	3,609	0,182	0,195	1,339	2,342	7,235	3,667	1,981
Ce	15,08	20,045	23,258	3,701	24,883	9,628	0,342	0,353	2,424	5,375	12,437	6,190	4,696
Pr	1,214	2,419	2,748	0,519	3,260	1,653	0,038	0,037	0,302	0,800	1,351	0,703	0,602
Nd	4,012	9,910	10,886	2,390	14,609	9,202	0,159	0,159	1,359	3,996	4,979	2,673	2,616
Sm	0,670	2,547	2,743	0,824	4,977	4,962	0,029	0,042	0,484	1,519	0,892	0,560	0,834
Eu	0,266	2,703	2,772	0,121	0,708	1,120	0,007	0,011	0,249	0,594	1,031	0,440	0,385
Gd	0,936	2,880	3,247	1,062	5,940	7,195	0,038	0,065	1,443	2,528	0,733	0,621	1,205
Tb	0,097	0,301	0,372	0,162	0,873	1,034	0,006	0,009	0,320	0,425	0,084	0,080	0,203
Dy	0,518	1,393	1,727	0,985	4,963	5,729	0,038	0,042	2,594	2,596	0,380	0,385	1,187
Ho	0,096	0,188	0,240	0,199	0,903	1,004	0,010	0,011	0,688	0,491	0,060	0,058	0,229
Er	0,262	0,346	0,447	0,543	2,377	2,458	0,030	0,034	2,126	1,261	0,135	0,113	0,645
Tm	0,037	0,034	0,044	0,073	0,316	0,310	0,004	0,006	0,252	0,157	0,016	0,011	0,083
Yb	0,206	0,202	0,239	0,470	1,940	1,841	0,027	0,034	1,177	0,910	0,088	0,046	0,547
Lu	0,032	0,019	0,042	0,070	0,267	0,254	0,005	0,005	0,160	0,128	0,011	0,006	0,081
Y	2,897	5,986	7,788	9,037	37,026	44,78	0,301	0,388	37,116	0,836	0,096	0,070	0,391
REE+ Y	49,40	60,445	64,310	21,704	115,13	88,78	1,216	1,39	47,03	91,47	80,57	43,43	54,83
Ce*/Y*	0,37	1,11	0,84	0,28	0,34	0,60	0,21	0,30	0,08	8,83	15,08	16,85	8,46
E ^N /E ^{N*}	0,34	1,00	0,93	0,13	0,13	0,19	0,21	0,21	0,30	0,30	1,28	0,75	0,38

Примечание: Ce*/Y* = Ce:(La-Eu)/Y:(Gd-Lu); E^N/E^{N*} = E^N/√(Sm^N*Gd^N).

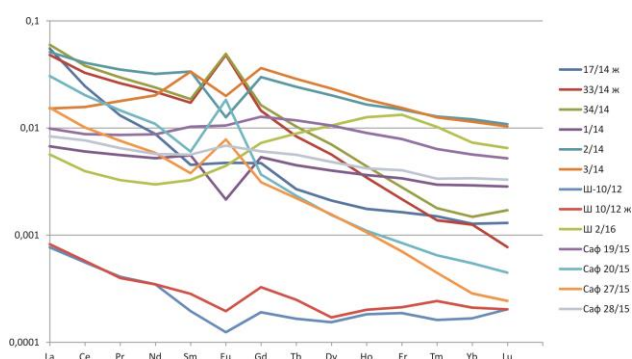


Рис.5. Распределение содержания редкоземельных элементов в карбонатах Сафьяновского месторождения, нормированное по хондриту (McDonough, Sun, 1995)

В монофракциях жильных карбонатов Сафьяновского месторождения были исследованы стабильные изотопы $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ (группа изотопных исследований ИГ Коми НЦ УрО РАН). Разложение карбонатов в ортофосфорной кислоте и измерение изотопного состава углерода и кислорода методом проточной масс-спектрометрии в режиме постоянного потока гелия (CF-IRMS) производились на аналитическом комплексе фирмы Thermo Fisher Scientific (Бремен, Германия), включающем в себя систему подготовки и ввода проб Gas Bench II, соединенную с масс-спектрометром DELTA V Advantage. Значения $\delta^{13}\text{C}$ даны в промилле относительно стандарта PDB, $\delta^{18}\text{O}$ – стандарта SMOW.

Таблица 2. Изотопный состав карбонатов Сафьяновского месторождения

Образец	Минерал	$\delta^{13}\text{C}$, ‰, PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰, SMOW
2/14, Ю-В борт карьера, гориз. 72 м (от забоя)	Cc	-3.90	16.80
3/14, то же	Mgs	-4.30	16.70
7/14(м), то же	Mgs	-5.90	19.40
7/14(д), то же	Dol	-5.10	22.90
8/14, юж. борт карьера, контакт с рудным телом, гориз. 52 м	Mgs, Sid	-0.6	27.8
17/14, С-3 борт карьера, гориз. 110 м	Dol, Cc	-2.30	17.93
18/14, то же	Cc	-2.41	18.02
33/14 то же	Cc	-2.50	18.90
34/14 то же	Cc	-2.30	19.20
ш10/12, известняк, штольня, гл. 275 м	Cc	-0.60	23.50
ш1/14, известняк, скв. в штольне, гл. 275 м	Dol	-1.91	17.83
19/15, жила в окколорудных метасоматитах, юж. борт, гориз. 35 м	Fe-Dol, Cc, Sid, Q	-2.57	18.61
20/15, жила на контакте брекчии андезита и риодацита, С-3 борт, гориз. 110 м	Cc, Q	-3.65	18.01
27/15, цемент тект. брекчии андезита, там же	Cc, Q	-2.40	18.49
28/15, жила в риодацитах, там же	Dol, Sid, Q	-3.77	18.18
ш2/16, шахта, жила в метасоматитах, гориз. -35 м	Arg	-5.55	30.7

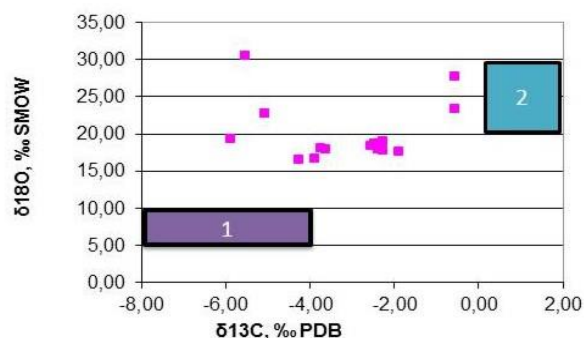
Примечание: Cc – кальцит, Dol – доломит, Mgs – магnezит, Sid – сидерит, Arg – арагонит, Q – кварц.

При калибровке использованы международные стандарты NBS 18 и NBS 19. Ошибка

определения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ составляет $\pm 0.1\%$ (1σ). Результаты приведены в табл. 2.

Изотопные исследования показали, что в карбонатах Сафьяновского месторождения происходит облегчение изотопного C и O по сравнению с морскими карбонатами (рис. 6), у которых $\delta^{13}\text{C} > 1$; $\delta^{18}\text{O} > +20\%$ (Покровский, 2000; Ohmoto et al., 1979).

В образцах измененных известняков (ш10/12, ш1/14) (табл. 2) значения $\delta^{13}\text{C}$ (-0.60, -1.91) и $\delta^{18}\text{O}$ (23.50, 17.83) легче, чем морских карбонатах. Значения $\delta^{13}\text{C}$ (от -3.77 до -2.3 ‰) в жильных кальцитах северо-западной части карьера (обр. 17/14, 18/14, 33/14, 34/14, 19/15, 20/15, 27/15, 28/15) характерны для области распространения карбонат-кварцевых жил в скарнах (Bowman, 1998). Значения $\delta^{13}\text{C}$ магнезита и доломита крупных жил юго-восточного борта карьера и арагонита находятся в области значений, присущих углероду гранитоидных магматических очагов (-8.0 до -5 ‰) (Ohmoto et al., 1979). Они образуют группу точек в левой части диаграммы изотопных составов C-O (рис. 6).

**Рис. 6.** Диаграмма распределения изотопов C-O в карбонатах Сафьяновского месторождения

Исследования жильных карбонатов Сафьяновского месторождения проводились методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) на радиоспектрометре SE/X-2547 Radio PAN (лаборатория минералогии Института геологии Коми НЦ УрО РАН). Спектры ЭПР проб кальцитовых жил (обр. 17/14 и 18/14) относятся к замещающим кальций ионам Mn^{2+} в решетке кальцита (рис. 7). Параметры данных спектров, определенные методом компьютерного моделирования, близки литературным данным по кальциту (Schindler, Subrata, 1970; Низамутдинов и др., 1990). Спектр ЭПР доломитового из-

вестняка ш1/14 является суперпозицией сигналов от Mn^{2+} в Mg и Ca-позициях решетки доломита с доминирующими Mg-позициями. Интегральная интенсивность сигналов Mn^{2+} (двойной интеграл полного спектра) распределена следующим образом: 17/14 – 90 у.е.; 18/14 – 170 у.е.; ш1/14 – 160 у.е. (с учетом 25% содержания кварца).

Спектр ЭПР вмещающей магнезитовые и магнезит-доломитовые жилы породы (риодациты) представлен малоинтенсивным уширенным секстетом от ионов Mn^{2+} с параметрами, соответствующими магнезиту (обр. 48/12с на рис. 7). Сильное уширение сверхтонких компонент связано с наличием в минерале высоких содержаний ионов железа. В жильных выделениях магнезита (обр. 48/12б и 49/12б на рис. 7) линии ЭПР от ионов Mn^{2+} в магнезите, по-видимому, перекрыты интенсивными компонентами от ионов Mn^{2+} в примесной фазе доломита.

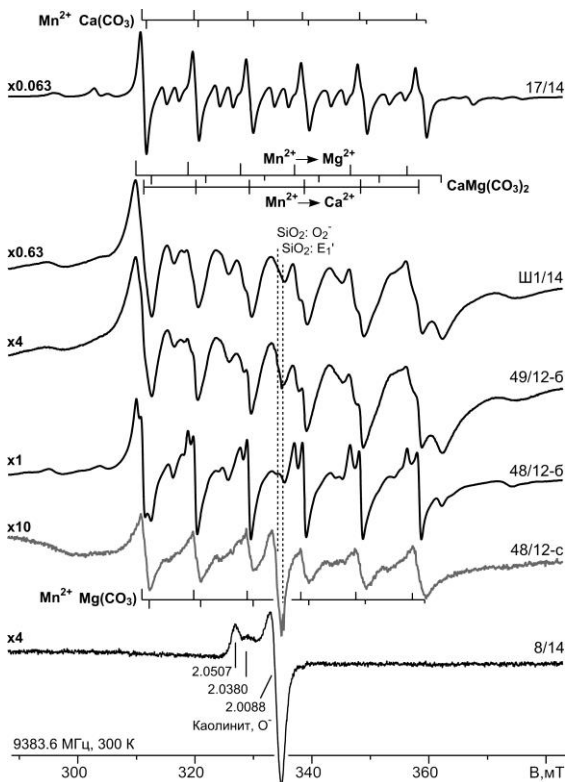


Рис. 7. Спектры ЭПР карбонатов Сафьяновского месторождения. Слева даны коэффициенты усиления, остальные параметры регистрации спектров идентичны

Очевидно, концентрация ионов марганца в доломите гораздо выше, чем в магнезите. Интегральная интенсивность спектра Mn^{2+} в данных карбонатах (14–16 у.е.) на порядок

ниже, чем в доломите известняка и кальците северо-западной части карьера. В спектре ЭПР Fe-магнезита-сидерита (обр. 8/14) линии от ионов Mn^{2+} вообще не обнаружены. Можно предполагать, что при наличии высоких содержаний двухвалентного железа в магнезите вхождение в решетку ионов марганца заблокировано. Сигналы ЭПР от кремнеземной части жильных тел, за исключением обр. 8/14, представлены широкой линией ($g = 2.008$) пероксидного радикала и узкой линией ($g = 2.0005$) E'-центров, локализованных в решетке кварца и образованных под действием природной радиации (рис. 7). После дополнительной термической активации E'-центров (отжиг при $300^\circ C$) их количество в пробах жильного карбоната в основном определяется содержанием кварца. При этом в самом кварце жильных карбонатных тел концентрация E_1' -центров ($\sim 10^{14} - 10^{15}$ спин/г) значительно ниже, чем в кварце вмещающей породы. Отсюда следует, что кварц жильного тела является более поздним по отношению к кварцу вмещающей породы. В спектре ЭПР обр. 8/14 зарегистрирована интенсивная линия сложной формы от $Si-O^- - Si$ ($g_{||}=2.0507$, $g_{\perp}=2.005$) и $Al-O^- - Si$ ($g_{||}=2.038$, $g_{\perp}=2.005$) центров в каолините.

Обсуждение результатов

Полученные результаты подтверждают, что в целом зональность распределения карбонатов в околорудных породах Сафьяновского месторождения соответствует зональности уральского типа, отмеченной на некоторых колчеданных месторождениях Южного Урала. В этом случае состав метасоматитов надрудной зоны обычно включает кварц, серицит, хлорит, карбонат (Медно-колчеданные..., 1992). В надколчеданной зоне Сафьяновского месторождения развиты каолинит-карбонат-кварцевые метасоматиты, где карбонаты представлены кальцитом, доломитом, Fe-доломитом и сидеритом. В зоне рудопроводящего канала встречается кальцит в ассоциации с баритом и флюоритом, а также гипсом. В зоне околорудных метасоматитов, непосредственно примыкающей к рудным телам, карбонаты представлены доломитом и переходными разностями магнезита, который образует изоморфный ряд с

сидеритом ($MgCO_3 - FeCO_3$). Особенностью Сафьяновского месторождения является широкое развитие магнетитовой минерализации в этой зоне. Ранее на месторождении были выделены 4 типа магнетитовой минерализации и отмечена зональность их распространения (Сорока и др., 2016). 1-й и 2-й типы встречаются в виде рассеянной и прожилковой минерализации в серицит-каолинит-хлорит-карбонат-кварцевых метасоматитах. 3-й тип в ассоциации с доломитом проявлен в крупных жилах (рис. 3, в). Сидерит-магнетитовая минерализация (4-й тип) встречается в виде округлых обособлений и мелких прожилков (рис. 3, г) непосредственно на контакте со сфалерит-пиритовыми рудами.

Нужно отметить, что по содержанию и распределению редких и рассеянных элементов карбонаты надрудной зоны Сафьяновского месторождения отличаются от карбонатов околорудных метасоматитов. Кривые распределения РЗЭ кальцитов надрудной зоны с отчетливым наклоном, $LREE > HREE$, европиевая аномалия либо отсутствует, либо $Eu/Eu^* > 1$. Магнетиты и доломиты околорудных пород юго-восточного борта Сафьяновского карьера имеют относительно высокое отношение Ce/Lu , $Eu/Eu^* < 1$. Пологие тренды распределения РЗЭ в карбонатах, а также $HREE > LREE$ могут свидетельствовать об изменении рН и Eh флюида, в результате которого легкие REE образуют свои минеральные фазы либо входят в новообразованные фазы – Се-эпидот, хлорит, апатит. По данным Г.Р. Колонина и др. (2012), в близнеитральном флюиде понижение концентраций РЗЭ+Y наблюдается при охлаждении раствора от 400 до 200° С (для La, Ce, Pr – в 3 раза, для Nd – в 5 раз, для Sm, Eu, Gd – в 6 раз). В этом случае, возможно обогащение жильных карбонатов, как LREE, так и HREE, при суммарном низком содержании РЗЭ, и образование собственных минеральных фаз, обогащенных РЗЭ (монацит, гояцит) (Притчин и др., 2014). Характерной особенностью карбонатов Сафьяновского месторождения является отсутствие цериевой аномалии, которая не выражена даже в известняках. Известняки гидротермально изменены и по распределению РЗЭ похожи на карбонаты околорудных метасоматитов.

Можно предположить, что кальцитовая минерализация северо-западной части карьера (надрудной зоны) является более высокотемпературной, о чем могут свидетельствовать более высокие содержания РЗЭ и примесных ионов марганца по данным ЭПР исследований. Рассчитанная температура образования хлорита в андезитах – 260° С (Сорока и др., 2012). По данным Г.П. Зарайского, (1989), в опытах по моделированию кислотного метасоматоза под действием хлоридных растворов, содержащих серу и уголекислоту, кальцит образуется в передовых зонах экспериментальных колонок. С повышением температуры (> 350 °С) и кислотности карбонаты, содержащие Fe и Mg, обычно исчезают из колонок.

По данным наших исследований, интегральная интенсивность спектра Mn^{2+} в доломите крупных жил околорудных метасоматитов (14–16 у.е.) на порядок ниже, чем в доломите известняка (120 у.е.) и кальците северо-западной части карьера (170 у.е.). В спектре ЭПР Fe-магнетита-сидерита (обр. 8/14) линии от ионов Mn^{2+} вообще не обнаружены. Вероятно, при наличии высоких содержаний двухвалентного железа в магнетите вхождение в решетку ионов марганца заблокировано. Параметры линий спектров Mn^{2+} зависят от состава и степени совершенства структуры карбонатов и существенно изменяются на спектрах образцов карбонатов разного генезиса. Ширина линий спектра Mn^{2+} возрастает с ростом общей дефектности кристаллов (Вотяков и др., 1996). Высокодефектные разности содержат наибольшее количество изоморфных примесей рудных компонентов, в частности, Mn^{2+} , Fe^{2+} , и соответствуют условиям образования в присутствии флюидов, обогащенных рудными элементами. Скорее всего, рудообразование на Сафьяновском месторождении не было слишком далеко по времени отрывано от карбонатной минерализации.

По данным С-О изотопных исследований, карбонаты надрудной части также отличаются от карбонатов околорудных метасоматитов: значения $\delta^{13}C$; $\delta^{18}O$ кальцитов северо-западной части карьера характерны для области распространения карбонат-кварцевых жил в скарнах (Bowman, 1998), а $\delta^{13}C$; $\delta^{18}O$ магнетита и доломита крупных

жил юго-восточного борта карьера и арагонита находятся в области значений, присутствующих углероду гранитоидных магматических очагов (-8.0 до -5 ‰) (Ohmoto et al., 1979). В целом в карбонатах месторождения наблюдается облегчение изотопного состава С-О, в том числе и карбонатов известняков, по сравнению с морскими карбонатами. Для магнезитов и доломитов был выполнен расчет ϵNd на возраст 295 ± 34 Ма (Сорока и др., 2016). Начальное $^{143}Nd/^{144}Nd = 0.512551 \pm 0.000047$. MSWD = 0.15. Изотопно-геохимические данные свидетельствуют о том, что жильные карбонаты, вмещающей породой для которых являются измененные риодациты, имеют высокие положительные значения $\epsilon Nd = (6.4-8.8)$. Это позволяет предположить, что источником Nd вмещающих вулканитов могли быть глубинные магматические очаги, а карбонатов, в свою очередь, вмещающие породы. Возраст может свидетельствовать об этапе гидротермальной активности, связанной с тектоническими преобразованиями пород на рубеже карбон-пермь.

Таким образом, физико-химические исследования карбонатов Сафьяновского месторождения свидетельствуют о нестабильном режиме минералообразования. Карбонатизация в околорудных породах Сафьяновского месторождения проявляется как во всем объеме, так и по трещинам отрыва и скола, что, скорее всего, связано с тектоническими движениями. Образование трещиноватости, вероятно, происходило одновременно с гидротермально-метасоматическим процессом, и после потери активности какая-либо трещина, тут же заполнялась гидротермальными минералами. В крупных трещинах хорошо проявлены зональность и последовательность карбонатообразования, стенки трещин инкрустированы первичным железосодержащим магнезитом, центральная часть – новообразованным безжелезистым доломитом. Жилы подвержены дроблению и наложенной повторной кварц-каолинит-магнезитовой минерализации, причем новообразованный магнезит наименее железистый. Магнезит образует низкотемпературный изоморфный ряд с сидеритом. Установлено, что в околорудных породах с магнезитовой минерализацией находится кварц 2 ге-

нераций – более древний с высоким содержанием E'-центров и новообразованный с низким содержанием E'-центров, который присутствует в жилах.

Заключение

Следует отметить, что в ореолах гидротермальных изменений боковых пород колчеданных месторождений уральского типа наиболее распространен кальцит (Медноколчеданные..., 1992). Он характерен для месторождений, на которых хорошо проявлена гидротермально-метасоматическая стадия и длительное время существовали устойчивые температурные и кислотно-щелочные поля. Но на некоторых месторождениях, где эта стадия не так хорошо проявлена, установлено большое разнообразие карбонатов, в частности на Узельгинском месторождении (Южный Урал), где встречаются Fe-магнезит и сидерит (Исмагилов, 1989).

Что касается Сафьяновского месторождения, то наши исследования подтверждают данные (Кисин, Притчин, 2011), что карбонатная магнезитовая минерализация является естественным продолжением пострудных преобразований вмещающих пород на месторождении и их тектонического разрушения при релаксации внутренних напряжений. Результатом релаксации стала многочисленная микропрожилковая минерализация, на которую, в свою очередь, наложена многофазная магнезит-доломитовая жильная минерализация, контролируемая тектоническими зонами небольшой протяженности. Изучение взаимоотношений карбонатных вкрапленников, прожилков и жил установило последовательное отложение нескольких минеральных фаз, а также нестабильность режима карбонатообразования.

Последовательность карбонатной минерализации на Сафьяновском месторождении выглядит так: 1) ранняя относительно высокотемпературная вкрапленная и тонкая прожилковая кальцитовая и доломитовая минерализация; 2) низкотемпературная Fe-магнезитовая, сидеритовая минерализация; 2) инкрустационная магнезитовая минерализация крупных трещин; 3) доломитовая минерализация в пустотах карбонатных жил; 4) поздняя кварц-каолинит-магнезитовая ми-

нерализация с менее железистым магнием.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания Института геологии и геохимии УрО РАН (гос. регистрации № АААА-А18-118052590028-9).

Благодарим коллектив АО «Сафьяновская медь» главного геолога Н.В. Лещева за помощь в организации полевых исследований. Выражаем признательность сотрудникам и заведующему группой изотопных исследований Института геологии Коми НЦ УрО РАН В.Л. Андреичеву за помощь в проведении изотопных исследований.

Библиографический список

Анфимов А.Л., Сорока Е.И., Лещев Н.В. Новые данные о фораминиферах в рудовмещающей толще Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. Геол. 2015. Т.90, вып. 3. С. 23-26.

Вотьяков С.Л., Масленников В.В., Борисов Д.Р., Краснобаев А.А. Марганец – индикатор условий образования карбонатов на колчеданных медно-цинковых месторождениях Южного Урала (Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т.38, № 6. С. 558-569.

Грабежнев А.И., Молошаг В.П., Сотников В.И. Метасоматический ореол Сафьяновского Zn-Cu-колчеданного месторождения, Средний Урал // Петрология. 2001. №3. С.294-312.

Грабежнев А.И. Подрудные метасоматиты цинк-медно-колчеданных месторождений Урала (на примере Гайского и Сафьяновского месторождений) // Литосфера. 2004. № 4. С.76-88.

Зарайский Г.П. Зональность и условия образования метасоматических пород. М.: Наука, 1989. 341 с.

Исмагилов М.И. Зональность ореола околорудной карбонатизации медноколчеданных месторождений Узельгинского рудного поля // Метасоматиты эндогенных месторождений Урала. Свердловск, 1989. С. 37-44.

Кисин А.Ю. Структурная позиция и время образования прожилково-вкрапленных руд Сафьяновского Zn-Cu месторождения (Средний Урал) // Литосфера. 2009. № 5. С. 72 - 84.

Кисин А.Ю., Притчин М.Е. Современные низкотемпературные гидротермальные системы на колчеданных месторождениях Урала (по результатам дешифрирования космоснимков) // Вулканизм и геодинамика/ ИГТ УрО РАН. Екатеринбург, 2011. С. 528-530.

Колонин Г.Р., Широносова Г.П. Влияние кислотности-щелочности растворов на распределение РЗЭ в процессах рудообразования (термодинамическое моделирование) // Докл.Акад.наук. 2012. Т. 443, № 5. С. 613-616.

Коровко А.В., Двоглазов Д.А., Лещев Н.В. и др. Сафьяновское медно-цинковое колчеданное месторождение (Средний Урал) // Геодинамика и металлогения Урала/ УрО АН СССР. Свердловск, 1991. С. 152 - 153.

Медноколчеданные месторождения Урала: условия формирования / В.А. Прокин, И.Б. Севракин, Ф.П. Буслаев и др.; УрО РАН. Екатеринбург, 1992. 305 с.

Низамутдинов М.Н., Булка Г.Р., Мухутдинова Н.Г., Винокуров В.М., Хасанова Н.М., Галеев А.А. Анализ карбонатной составляющей осадочных пород методом ЭПР // Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. Казань: Изд-во Казан.ун-та, 1990. С. 68–77.

Покровский Б.Г. Коровая контаминация мантйных магм по данным изотопной геохимии. М: Наука, 2000. 288 с.

Притчин М.Е., Сорока Е.И., Молошаг В.П., Замятин Д.А. Находки гойяцита в метасоматитах Сафьяновского медноколчеданного месторождения // Сборник материалов УМШ-2014. Екатеринбург, 2014. С. 211-213.

Притчин М.Е., Ронкин Ю.Л., Сорока Е.И., Бушарина С.В. U-Pb изотопная систематика циркона из риолита (SHRIMP-II) и андезита (LA ICP-MS) Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Российская конференция по изотопной геохронологии (Москва, 5-7 июня 2018г): матер. конф. М., 2018. С.268-270.

Ронкин Ю.Л., Притчин М.Е., Сорока Е.И., Гердес А (Gerdes A.), чл-корр. РАН Пучков В.Н., Бушарина С.В. Первые U-Pb изотопные данные для циркона из андезита Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Докл.Акад.наук. 2016. Т. 465, № 3. С. 328-332.

Сорока Е.И., Молошаг В.П., Леонова Л.В., Галеев А.А. Новые данные по гидротермально-измененным породам Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал) // Учен. зап. Казан. гос. ун-та. 2009. Т. 151, кн.1. С. 235-246.

Сорока Е.И., Молошаг В.П., Филиппов В.Н., Галахова О.Л., Притчин М.Е. Хлорит в околорудных породах Сафьяновского медноколчеданного месторождения // XIII Всерос. научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс, 2012. С. 67-74.

Сорока Е.И., Притчин М.Е. Карбонаты в околорудных породах Сафьяновского месторождения // XV Всерос. научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Миасс, 2014. С. 40-45.

Сорока Е.И., Притчин М.Е., Лютюев В.П., Га-

лахова О.Л. Магнетитовая минерализация околорудных пород Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Зап. РМО. 2016. № 2. С. 96-109.

Сорока Е.И., Пritchин М.Е., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В. Sm-Nd изотопия карбонатов околорудных пород Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Российская конференция по изотопной геохронологии. СПб., 2016. С.

Сорока Е.И., Пritchин М.Е., Зайцева М.В., Стрелецкая М.В., Сафина Н.П. Sm-Nd изотопия флюорита Сафьяновского медноколчеданного месторождения (Средний Урал) // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2018). Сыктывкар: Геопринт, 2018. С. 203-204.

Язева Р.Г., Молошаг В.П., Бочкарев В.В. Геология Сафьяновского колчеданного месторождения (Средний Урал): препринт. Екатеринбург: Наука, 1992. 70 с.

Akagi T., Masuda A. A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly // *Geochem. J.* 1998. Vol. 32. P. 301-314.

Bowman J.R. Stable-isotope systematics of scarns // Mineralized intrusion-related skarn systems. Mineralogical Association of Canada Short Course Series. Quebec City, Quebec, 1998. Vol. 26. P. 99-145.

McDonough W.F., Sun S.-s. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. Vol. 120. No. 3-4. P. 223 - 253.

Ohmoto H., Rye R. O. Isotope of sulfur and carbon, in Barnes, H. L. Ed. *Geochemistry of Hydrothermal deposits*. N.Y.: John Wiley & Sons. 1979. P. 509-567.

Schindler P., Subrata G. Electron paramagnetic resonance of Mn²⁺ in dolomite and magnesite, and Mn²⁺ distribution in dolomites // *American Mineralogist*. 1970. Vol. 55. P. 1889-1896.

Sheppard S.M.F., Schwarcz H.P. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 1970. Vol. 26. P. 161-198.

Zheng Y.-F. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*. 1999. Vol. 33. P. 109-126.

Physical-chemical Study of Carbonates of the Safyanovskoe Massive Copper Sulfide Deposit (Middle Urals)

E.I. Soroka^a, M.E. Pritchinn^a, V.P. Lyutoev^b, I.V. Smoleva^b

^a Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, 15 Acad. Vonsovskiy Str., Ekaterinburg 620016, Russia. E-mail: soroka@igg.uran.ru

^b Institute of Geology SC UB RAS, 54 Pervomayskaya Str., Syktyvkar 167982, Russia E-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

Carbonate mineralization of ore-bearing rocks of the Safyanovskoe massive copper sulphide deposit (Middle Urals) is presented by calcite, Fe-magnesite, dolomite and siderite. The types of carbonate mineralization and their spatial distribution in vicinity of the orebody are distinguished. Calcite, dolomite and scattered siderite mineralization is concentrated in quartz-plagioclase-carbonate-chlorite rocks. Siderite-magnesite mineralization is located just on a contact of the solid copper-zinc ore in association with kaolin, barite and mica. Magnesite mineralization is located in quartz-sericite-chlorite metasomatites of the South-Eastern part and is a natural extension of the post ore transformation of the host rocks and their tectonic fracturing associated with internal stress relaxation. Vein aragonite was discovered in near-wall metasomatites at the depth 240 m. The newly formed calcite was found in the hydrothermally changed limestones at the depth 275 m. Carbonates differ in content and distribution of rare-earth elements (REE), the isotopy, and in the intensity EPR of spectrum Mn²⁺ in the carbonates. As a whole, the zones of the carbonates distribution in the wallrocks of the Safyanovskoe deposit corresponds to the Urals typical zonation noted on some other copper massive deposits of the South Urals.

Key words: *Safyanovskoe massive copper sulfide deposit; carbonate mineralization; magnesite; calcite; dolomite; siderite.*

References

Anfimov A.L., Soroka E.I., Leshchev N.V. 2015. Novye dannye o foraminiferakh v rudovmeshchayushchey tolshche Safyanovskogo mednokolchedanogo mestorogheniya (Sredniy Ural) [New data about foraminifera of an ore-bearing series of the Safyanovskoe massive copper ore deposit

(Middle Urals)]. *Bull. of Moscov. Obshch. Ispytateley prirody. Sec. Geol.* 90 (3):23-26. (in Russian)

Votyakov S.L., Maslennikov V.V., Borisov D.R., Krasnobaev A.A. 1996. Marganets - indikator usloviy obrazovaniya karbonatov na kolchedannykh medno-tsynkovykh mestorozhdeniyakh Yuzhnogo Urala (Rossiya) [Manganese is an indicator of car-

- bonate mineralization at the sulfide zinc-copper deposits of the Southern Urals (Russia)]. *Geology of Ore Deposits*. 38 (6):558-569. (in Russian)
- Grabezhev A.I., Moloshag V.P., Sotnikov V.I. 2001. Metasomaticheskii oreol Safyanovskogo Zn-Cu kolchedannogo mestorogheniya, Sredniy Ural [Metasomatic aureole of the Safyanovskoe Zn-Cu massive deposit, Middle Urals]. *Petrology* (3):294-312. (in Russian)
- Grabezhev A.I. 2004. Podrudnye metasomatity zink-mednokolchedannykh mestorogheniy Urala (na primere Gayskogo i Safyanovskogo mestorozhdeniya [Ore-underlying metasomatites of the zinc-copper deposits of the Urals (on an example of the Gayskoe and Safyanovskoe deposits)]. *Litosfera*. (4):76-88. (in Russian)
- Zarayskiy G.P. 1989. Zonalnost i usloviya obrazovaniya metasomaticheskikh porod [Zonation and forming conditions of metasomatic rocks] Moskva. Nauka. p. 341. (in Russian)
- Ismagilov M.I. 1989. Zonalnost oreola okolorudnoy karbonatizatsii mednokolchedannykh mestorozhdeniy Uzelginskogo rudnogo polya [Zonation of a near-ore carbonatization aureole of copper deposits of the Uzelginskoe ore field] *In: Metasomatity endogennykh mestorogheniy Urala, Sverdlovsk*, pp. 37-44. (in Russian)
- Kisin A.Yu. 2009. Structurnaya pozitsiya i vremya obrazovaniya prozhilkovo-vkraplennykh rud Safyanovskogo Zn-Cu mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [Structural position and a formation time of porphyry ore of the Safyanovskoe Zn-Cu deposit (Middle Urals)]. *Litosfera*. 5:72 – 84. (in Russian)
- Kisin A.Yu., Pritchkin M.E. 2011. Sovremennye nizkotemperaturnye gidrotermalnye sistemy na mednokolchedannykh mestorozhdeniyakh Urala (po rezultatam deshifrirovaniya kosmosnimkov) [Modern low temperature hydrothermal systems at the copper deposits of the Urals (according to satellite image processing)]. *In: Volcanizm i geodinamika. Ekaterinburg, IGG UrO RAN*, pp. 528-530. (in Russian)
- Kolonin G.R., Shironosova G.P. 2012. Vliyanie kislotnosti-schelochnosti rastvorov na raspredelenie RZE v protsessakh rudoobrazovaniya (termodinamicheskoe modelirovanie) [Influence of acid-alkali fluids to REE differentiation in ore-bearing processes (thermodynamic model)]. *Doklady RAN*, 443(5): 613-616. (in Russian)
- Korovko A.V., Dvoeglazov D.A., Leshchev N.V. et al. 1991. Safyanovskoe medno-tsinkovoe kolchedannoe mestoroghenie (Sredniy Ural) [Safyanovskoe copper-zinc deposit (Middle Ural)]. *Geodinamika i metallogeniya Urala. Sverdlovsk: UrO AN SSSR*: 152 – 153. (in Russian)
- Mednokolchedannyye mestorogheniya Urala: usloviya formirovaniya [Copper massive deposits of the Urals: formation conditions]. V.A. Prokin, I.B. Seravkin, F.P. Buslaev et al. (Eds.) 1992, Ekaterinburg, UrO RAN, p. 305. (in Russian)
- Nizamutdinov M.N., Bulka G.R., Mukhutdinova N.G., Vinokurov V.M., Khasanov N.M., Galeev A.A. 1990. Analiz karbonatnoy sosnavlyayushchey osadochnykh porod metodom EPR [Analysis of carbonate components of the sedimentary rocks by EPR method]. *In: EPR spektroskopiya, kristalokhimiya i realnaya struktura mineralov i ikh analogov. Izd. Kazanskogo universiteta*, pp. 68–77. (in Russian)
- Pokrovskiy B.G. 2000. Korovaya kontaminatsiya mantiynykh magm po dannym izotopnoy geokhimii [Crustal contamination of the mantle magmas by the isotopic geochemistry data]. Moskva, Nauka, p. 288. (in Russian)
- Pritchkin M.E., Soroka E.I., Moloshag V.P., Zamyatin D.A. 2014. Nakhodka goyatsita v metasomatitakh Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya [Goyasite occurrences in metasomatites of the Safyanovskoe sulfide copper deposit]. *In: Sbornik materialov UMSchool-2014. Ekaterinburg*, pp. 211-213. (in Russian)
- Pritchkin M.E., Ronkin Yu.L., Soroka E.I., Busharina S.V. 2018. U-Pb izotopnaya sistematika tsirkona iz riolita (SHRIMP-II) i andezita (LA ICP-MS) Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [U-Pb isotopic systematic of zircon from rhyolite (SHRIMP-II) and andesite (LA ICP-MS) of the Safyanovskoe sulfide copper deposit (Middle Urals)]. *In: Russian conference of isotopic geochronology. Moskva, IGEM RAN*, pp. 268-270. (in Russian)
- Ronkin Yu.L., Pritchkin M.E., Soroka E.I., Gerdes A., Puchkov V.N., Busharina S.V. 2016. Pervye U-Pb izotopnye dannye dlya tsirkona iz andezita Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [First U-Pb isotopic data of zircon from andesite of the Safyanovskoe sulfide copper deposit (Middle Urals)]. *Doklady RAN*. 465(3): 328-332. (in Russian)
- Soroka E.I., Moloshag V.P., Leonova L.V., Galeev A.A. 2009. Novye dannye po gidrotermalno-izmenennym porodam Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [New data about hydrothermally altered rocks of the Safyanovskoe sulfide copper deposit (Middle Urals)] *Uchenye Zap. Kazanskogo gos. univ.* 151(1):235-246. (in Russian)
- Soroka E.I., Moloshag V.P., Filippov V.N., Galakhova O.L., Pritchkin M.E. 2012. Khlorit v okolorudnykh porodakh Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya [Chlorite in host rocks of the Safyanovskoe sulfide copper deposit]. *In: Nauchnye chteniya pamyati Ilmenskogo mineraloga V.O. Polyakova. Miass*, pp. 67-74. (in Russian)

- Soroka E.I., Pritchyn M.E., Lyutoev V.P., Galakhova O.L. 2016. Magnezitovaya mineralizatsiya okolorudnykh porod Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [Magnetsite mineralization of near-ore rocks of the Safyanovskoe sulfide copper deposit (Middle Urals)]. *Zapiski RMO*. 2:96-109. (in Russian)
- Soroka E.I., Pritchyn M.E., Soloshenko N.G., Streletskaya M.V. 2016. Sm-Nd izonopiya karbonatov okolorudnykh porod Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [Sm-Nd isotopy of carbonates of host rocks of the Safyanovskoe sulfide copper deposit (Middle Urals)]. *In: Rossiyskaya konferentsiya po izotopnoy geochronologii*. SPb. (in Russian).
- Soroka E.I., Pritchyn M.E., Zaitseva M.V., Streletskaya M.V., Safina N.P. 2018. Sm-Nd izotopiya flyurita Safyanovskogo mednokolchedannogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [Sm-Nd isotopy of fluorite of the Safyanovskoe sulfide copper deposit (Middle Urals)] *In: Sovremennye problem teoreticheskoy, eksperimentalnoy i prikladnoy mineralogii*. Syktyvkar, Geoprint, pp. 203-204. (in Russian)
- Yazeva R.G., Moloshag V.P., Bochkarev V.V. 1992. Geologiya Safiyanovskogo kolchedannogo mestorozhdeniya (Sredniy Ural) [Geology of the Safyanovskoe sulfide copper deposit (Middle Urals)] Preprint. Ekaterinburg, Nauka, p. 70. (in Russian)
- Akagi T., Masuda A. 1998. A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly. *Geochem. J.*, 32: 301-314.
- Bowman J.R. 1998. Stable-isotope systematics of scarns. Mineralized intrusion-related skarn systems. Mineralogical Association of Canada Short Course Series. Quebec City. 26: 99-145.
- McDonough W.F., Sun S.S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*. 120(3-4):223 – 253.
- Ohmoto H., Rye R.O. 1979. Isotope of sulfur and carbon. *In: Barnes, H. L. (Ed.) Geochemistry of Hydrothermal deposits*. N.Y. John Wiley & Sons, pp. 509-567.
- Schindler P., Subrata G. 1970. Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in dolomite and magnesite, and Mn^{2+} distribution in dolomites. *American Mineralogist*. 55:1889-1896.
- Sheppard S.M.F., Schwarcz H.P. 1970. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 26:161-198.
- Zheng Y.-F. 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*. 33: 109-126.