

УДК 553.23; 553.08

DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4584

Шифр специальности ВАК: 04.00.08; 04.00.20

Метасоматоз и РЗЭ-минерализация осадочных пород зилаирской свиты в зоне экзоконтакта габбрового массива худолазовского комплекса (Чебаркульская площадь, Южный Урал)

Е.И. Михеев¹✉, И.Р. Рахимов², Е.О. Шапаренко¹, Е.И. Сорока³

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Россия, г. Новосибирск

² Институт геологии УФИЦ РАН, Россия, г. Уфа

³ Институт геологии и геохимии УрО РАН, Россия, г. Екатеринбург

✉ mikheev@igm.nsc.ru

Аннотация. Актуальность. В Западно-Магнитогорской зоне Южного Урала локализовано множество раннекаменноугольных габброидных и гранитоидных интрузий, с которыми связаны различные типы оруденения (Ti-Fe, Cu-Ni-PGE, Au), однако сведения о РЗЭ-минерализации сильно ограничены. Приконтактные гидротермально-метасоматические процессы редко приводят к промышленным концентрациям, но их изучение даёт ценные сведения о закономерностях поведения редкоземельных элементов. **Цель.** Минералого-геохимическая характеристика метаосадочных пород экзоконтактной зоны габбрового массива худолазовского комплекса, содержащихся в них минералов редких земель, определение условий формирования и источников минералообразующих флюидов. **Методы.** Минералы изучены методами оптической и сканирующей электронной микроскопии; валовый состав пород определен методами РФА и ICP-MS; с помощью микротермометрии и раман-спектроскопии изучены газожидкие флюидные включения в кальците; для силикатно-карбонатных метасоматитов определен изотопный состав углерода и кислорода. **Результаты и выводы.** В экзоконтактной зоне габбрового массива худолазовского комплекса осадочные породы зилаирской свиты испытали гидротермально-метасоматические преобразования, проявленные в формировании глобулярных и гранобластовых структур, стилолитовых швов, образовании метакристаллов различных пороодообразующих и акцессорных минералов, в том числе – минералов редких земель (синхизит-(Ce), CaCe(CO₃)₂F, и РЗЭ-содержащий клиноцоизит, (Ca,REE)₂Al₃O[Si₂O₇][SiO₄](OH)). Согласно микротермометрии газожидких включений в кальците, формирование РЗЭ-минералов происходило при температурах не ниже 150 °С. Источниками редкоземельных элементов могли быть как первичные осадочные породы, так и габбро, о чём свидетельствует рост концентраций РЗЭ и изотопный состав кислорода и углерода в силикатно-карбонатных метасоматитах ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 13,80 \dots 15,98 \text{ ‰}$, $\delta^{13}\text{C} = -5,64 \dots -2,18$).

Ключевые слова: Южный Урал, Чебаркульская площадь, экзоконтакт, РЗЭ-минерализация, синхизит-(Ce), РЗЭ-содержащий клиноцоизит, геохимия, гидротермальный флюид, С-О-изотопия

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта РФ (проект № 22-77-10049).

Для цитирования: Метасоматоз и РЗЭ-минерализация осадочных пород зилаирской свиты в зоне экзоконтакта габбрового массива худолазовского комплекса (Чебаркульская площадь, Южный Урал) / Е.И. Михеев, И.Р. Рахимов, Е.О. Шапаренко, Е.И. Сорока // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 1. – С. 123–138. DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4584

UDC 553.23; 553.08
DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4584

Metasomatism and REE mineralization of the Zilair Formation sedimentary rocks in the Khudolaz complex gabbro massif exocontact zone (Chebarkul area, Southern Urals)

E.I. Mikheev^{1✉}, I.R. Rakhimov², E.O. Shaparenko¹, E.I. Soroka³

¹ Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

² Institute of Geology, UFIC RAS, Ufa, Russian Federation

³ Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

✉ mikheev@igm.nsc.ru

Abstract. Relevance. West-Magnitogorsk zone (Southern Urals) hold a lot of Early Carboniferous gabbroic and granitoid intrusions, which associated with various mineralization types (Ti-Fe, Cu-Ni-PGE, Au), but information about REE mineralization is scarce. Contact hydrothermal-metasomatic processes rarely form the economic REE mineral deposits, but they can provide valuable information about the behaviors of rare earth elements. **Aim.** Mineralogical and geochemical characteristics of metasedimentary rocks from exocontact zone of the Khudolaz complex gabbro massif, study of rare earth minerals, determination of the formation conditions and sources of mineralizing fluids. **Methods.** Minerals were studied using optical and scanning electron microscopy; the bulk composition of the rocks was determined by XRF and ICP-MS analytical techniques; vapor-liquid fluid inclusions in calcite were studied using microthermometry and Raman spectroscopy; the isotopic composition of carbon and oxygen was determined for metasedimentary silicate-carbonate metasomatites. **Results and conclusions.** In the Khudolaz complex gabbro massif exocontact zone, the Zilair Formation sedimentary rocks undergo recrystallization associated with hydrothermal-metasomatic processes and manifested as the formation of globular and granoblastic textures, stylolites, the formation of metacrystals of various rock-forming and accessory minerals, including rare earth minerals (synchysite-(Ce), $\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$, and REE-rich clinozoisite, $(\text{Ca,REE})_2\text{Al}_3\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})$). According to microthermometry of vapor-liquid fluid inclusions in calcite, the formation of REE-bearing minerals occurred at temperatures not lower than 150°C. The sources of rare earth elements could be both the Zilair Formation sedimentary rocks and gabbro, as evidenced by the increase in REE concentrations and isotopic composition of oxygen and carbon in silicate-carbonate metasomatites ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 13.80 \dots 15.98 \text{ ‰}$, $\delta^{13}\text{C} = -5.64 \dots -2.18$).

Keywords: Southern Urals, Chebarkul area, exocontact, REE mineralization, synchysite-(Ce), REE-rich clinozoisite, geochemistry, hydrothermal fluid, C-O isotopy

Acknowledgments: The research was supported by the Russian Science Foundation grant no. 22-77-10049.

For citation: Mikheev E.I., Rakhimov I.R., Shaparenko E.O., Soroka E.I. Metasomatism and REE mineralization of the Zilair Formation sedimentary rocks in the Khudolaz complex gabbro massif exocontact zone (Chebarkul area, Southern Urals). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 1, pp. 123–138. DOI: 10.18799/24131830/2025/1/4584

Введение

В Западно-Магнитогорской зоне Южного Урала распространены сотни разнообразных по форме и вещественному составу габброидных и гранитоидных тел раннекаменноугольного возраста, с которыми связано оксидное Ti-Fe, сульфидное Cu-Ni-PGE и Au-оруденение (в том числе промышленные месторождения), однако сведения о РЗЭ-минерализации весьма ограничены [1, 2]. Традиционными являются месторождения редкоземельных элементов, связанные с щелочными гранитоидами и карбонатитами [3], однако промышленные концентрации РЗЭ также отмечаются во вмещающих мета-

соматизированных породах контактовых зон габбро-гранитных массивов [4, 5]. Условия приконтактового метасоматизма и метаморфизма разнообразны, что отражается на типах минеральных ассоциаций РЗЭ и уровне их концентраций. В настоящей статье представлены результаты комплексного минералогического, геохимического и изотопного изучения ороговикованных и метасоматизированных терригенных, терригенно-карбонатных и карбонатных пород зилаирской свиты из экзоконтактовой зоны габбровой интрузии худолозовского комплекса (Чебаркульская площадь), обсуждаются условия образования и источники РЗЭ-минерализации.

Методы исследования

Полевое исследование с описанием разрезов и отбором проб в зонах эндо- и экзоконтакта габбровой интрузии проведено в 2023 г. с целью детализации особенностей гидротермально-метасоматического изменения вмещающих осадочных пород.

Петрографические и минералогические исследования проводились методом оптической микроскопии (Carl ZEISS Axio Scope.A1) и сканирующей электронной микроскопии в режиме высокого и низкого вакуума с получением электронных снимков во вторичных и отраженных электронах с пространственным разрешением до 2–10 нм и идентификацией исследуемых фаз с применением рентгеноспектральных детекторов EDS и WDS на электронном сканирующем микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN ORSAY Holding) с системами микроанализа INCA Energy 450+/Aztec Energy XMax 50+ и INCA Wave 500 (Oxford Instruments Nanoanalysis) в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск) и на электронном микроскопе Tescan Vega Compact с ЭДС-детектором Xplorer 15 Oxford Instruments в Институте геологии (ИГ) УФИЦ РАН (г. Уфа).

Содержание петрогенных элементов в породах определено на рентгено-флюоресцентном спектрометре ARL-9900 XL в ЦКП МИИ СО РАН (г. Новосибирск), погрешности определения не превышают 5 отн. %. *Концентрации примесных элементов* определены на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific) в Казанском Федеральном университете (г. Казань) по методике, описанной в [6].

Для *микротермометрических исследований* (Институт геологии и минералогии (ИГМ) СО РАН, г. Новосибирск) была использована термокрио-камера TH-MSG-600 Linkam, с помощью которой можно нагревать образец до 600 °С со скоростью от 0,1 до 90 °С/мин в автоматическом режиме. Стандартная температурная ошибка измерений составляет $\pm 0,1$ °С. В индивидуальных флюидных включениях в кальците замерялись температуры общей гомогенизации ($T_{\text{гом}}$) и фиксировался вид гомогенизации – в жидкую или газовую фазу.

Анализ и диагностика компонентов флюидных включений без их вскрытия выполнены в ИГМ СО РАН методом раман-спектроскопии с использованием спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 в сочетании с микроскопом Olympus BX41 [7]. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер с диодной накачкой и длиной волны 532 нм (Torus, Laser Quantum). Диагностика рамановских спектров выполнена согласно методике [8].

Изотопный состав углерода и кислорода исследовался на масс-спектрометре Delta Plus Advantage в Институте минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэколо-

гии УрО РАН (г. Миасс). При измерении изотопных отношений использовались стандарты МАГАТЭ NBS19 и NBS18. Среднеквадратичное отклонение измерений стандарта равно 0,3 ‰, PDB. Каждое из приведенных в работе значений изотопного отношения является средним из трех измерений. Для исследований использовался элементный анализатор EA Flash 1112, метод – online.

Результаты исследования

Геологическое строение района

Исследуемый объект расположен внутри Чебаркульской моноклиальной структуры меридионального простирания к востоку от Юлдашевской антиклинали в центральной части Западно-Магнитогорской зоны Южного Урала (рис. 1, а). Изученные породы приурочены к контактовому ореолу небольшого габбрового массива (рис. 1, б) худолазовского комплекса (329–325 млн лет) [1]. Массив оливин-роговообманковых габбро имеет размер в плане 300×200 м и в средней части пересечён дайкой роговообманковых долеритов. Вмещающими породами интрузии являются глинисто-карбонатно-терригенные породы зилаирской свиты верхнего девона. Наиболее представительный разрез, обнажённый к северо-востоку от интрузии (рис. 1, в), выполнен ритмичным переслаиванием органогенно-детритовых известняков, мергелей и алевролитов со слоями мощностью 3–7 см. Азимут простирания слоёв 355°, угол падения близок к 90°, падение восточное. Вмещающие породы изучены также к югу и к северо-западу от интрузии, где развиты алевролитистые аргиллиты с прослоями алевролитов и тонкозернистых песчаников, а также известняки. В зоне экзоконтакта массива породы ороговикованы, мраморизованы и локально скарнированы.

Петрография

Габбро массива худолазовского комплекса характеризуется среднезернистой офитовой, участками – пойкилоофитовой, структурой. Главные минералы – плагиоклаз, роговая обманка, клинопироксен и оливин. Акцессорные минералы – хромит, ильменит, магнетит, титанит. В породе широко проявлены вторичные изменения. Оливин полностью замещен бурым идингситом, и реже – чешуйчатым агрегатом талька; плагиоклаз замещен агрегатом альбита, хлорита, серицита. Роговая обманка и клинопироксен – наиболее устойчивые первичные силикаты, вторичные минералы по ним не фиксируются.

Разновидности пород, не затронутые контактными процессами, представлены микритовыми известняками, содержащими фрагменты раковин, и аргиллитами с примесью алевролитового материала до 10 об. %, сложенного литокластами, обломками альбита, кварца, биотита размером до 0,03 мм.

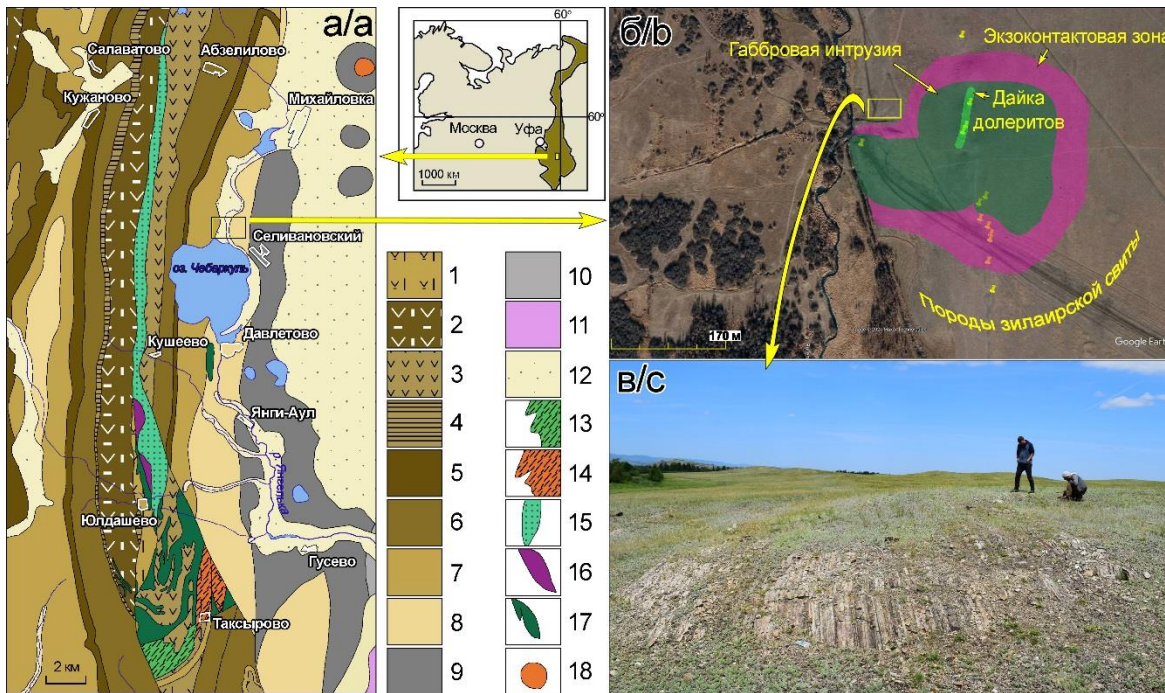


Рис. 1. Географическое положение и геологическое строение района исследований: а) сшитый фрагмент геологических карт масштаба 1:200000 (листы N40-XXIII [9], N40-XXIX [10]); б) спутниковый снимок Google исследованной площади с вынесением точек пробоотбора; в) обнажение терригенно-карбонатной толщи зилаирской свиты за пределами экзоконтактовой зоны. Легенда: 1–10 – вулканогенно-осадочные породы разных свит: 1 – баймак-бурибайской (D_1), 2 – ирендькской (D_{1-2}), 3 – карамальташской (D_2), 4 – ярлыкаповской (D_2), 5 – улутауской (D_{2-3}), 6 – мукасовской (D_3), 7 – бугодакской (D_3), 8 – зилаирской (D_3), 9 – берёзовской (C_1), 10 – кизильской (C_{1-2}); терригенные отложения: 11 – триасовые, 12 – неоген-четвертичные; среднедевонские субвулканические образования: 13 – основного состава, 14 – кислого состава; 15 – серпентинитовый меланж, 16 – ультрабазиты (O_2), 17 – габбро и долериты (C_1), 18 – граниты (C_1)

Fig. 1. Geographical location and geological structure of the study area: a) 1:200000 scale geological map fragments (N40-XXIII [9], N40-XXIX [10]); b) Google satellite image of the studied area with sampling points; c) the Zilair Formation terrigenous-carbonate rocks outcrop outside the exocontact zone. Legend: 1–10 – volcano-sedimentary rocks of different formations: 1 – Baymak-Buribay (D_1), 2 – Irendyk (D_{1-2}), 3 – Karamalytash (D_2), 4 – Yarlykapovo (D_2), 5 – Ulutau (D_{2-3}), 6 – Mukasovo (D_3), 7 – Bugodak (D_3), 8 – Zilair (D_3), 9 – Berezovskiy (C_1), 10 – Kizil (C_{1-2}); terrigenous sediments: 11 – Triassic, 12 – Neogene-Quaternary; Middle Devonian subvolcanic formations: 13 – basic rocks, 14 – acid rocks; 15 – serpentinite melange, 16 – ultrabasites (O_2), 17 – gabbro and dolerites (C_1), 18 – granites (C_1)

Экзоконтактовая зона сложена ороговикованными аргиллитами (метааргиллитами), силикатно-карбонатными метасоматитами, скарнированными известняками и скарнами. Ороговикованные аргиллиты характеризуются глобулярными структурами (рис. 2, а). Глобулы, расположенные в породе изолированно и в срастаниях друг с другом, имеют близкое к концентрическому строение и сложены сплошным агрегатом калиевого полевого шпата, окаймляющим альбит-хлоритовое или титанит-клиноцоизитовое ядро, с подчиненным количеством кварца. В межглобулярном пространстве фрагментарно сохраняется реликтовый обломочный материал, преимущественно представленный альбитом и сцементированный полевыми шпатами, кварцем и хлоритом. Для метааргиллитов характерно наличие равномерно распределенных в матрице метакристаллов хлорита, клиноцоизита, титанита, реже – кальцита. Акцессорные минералы

представлены апатитом и цирконом. Силикатно-карбонатные метасоматиты характеризуются гранобластовыми структурами. Они на 60–80 % сложены метакристаллами кальцита размером до 4–8 мм, в промежутках между которыми расположены кварц, альбит и микрочешуйчатый агрегат хлорита, возможно, с примесью минералов группы смектита (рис. 2, б). В некоторых разновидностях появляются микрокристаллы граната и клинопироксена. В набор акцессорных минералов входят апатит, барит, флюорит, рутил, циркон, титанит, РЗЭ-содержащий клиноцоизит, синхизит-(Ce), сульфиды железа. Скарнированные известняки характеризуются биоморфной структурой с остатками раковин размером до 0,5 мм, сцементированными микрокристаллическим цементом, сложенным кальцитом, кварцем, альбитом, хлоритом (рис. 2, в). В породах присутствуют стилолитовые швы, маркирующиеся хлоритом с вкрапленностью рутила,

апатита, сульфидов железа. Местами в кальците отмечается микрокристаллическая вкрапленность клинопироксена (размеры кристаллов не превышают 15 мкм), приуроченная к почти мономинеральным кальцитовым прослоям в породе. Акцессорная минерализация биоморфных известняков во многом аналогична силикатно-карбонатным метасоматитам и представлена рутилом, апатитом, флюоритом, синхизитом-(Се). Скарны имеют порфиробластовую структуру с тонкозернистым кальцитовым матриксом (80–90 об. %), вкрапленниками граната и датолита; акцессории представлены клинопироксеном, хлоритом и кварцем (рис. 2, з). Породы всех представленных групп секутся мономинеральными кальцитовыми прожилками мощностью до 1 мм.

Минералогия пород экзоконтактовой зоны

Кальцит в скарнированных известняках слагает скелетные остатки организмов и микрокристалли-

ческий (<100 мкм) вместе с кварцем и альбитом цемент. В скарнах он представлен субизометричными зернами матрикса размером 100–300 мкм. В силикатно-карбонатных метасоматитах, и реже в метааргиллитах, он образует крупные ксеноморфные метакристаллы размером до 4–8 мм. Также кальцит выполняет мономинеральные прожилки, секущие разные породы. Обычными примесями в кальците являются SiO₂ (0,13–0,77 мас. %), FeO (0,19–1,57 мас. %), MnO (0,17–1,59 мас. %), MgO (0,13–0,35 мас. %).

Альбит и кварц встречаются во всех породах экзоконтакта. Они слагают детритовые зерна в метааргиллитах и аутигенные ксеноморфные выделения в матриксе всех типов пород. Калиевый полевоый шпат встречается только в метааргиллитах в виде микрокристаллических ксеноморфных зерен, в том числе – вторичных по альбиту.

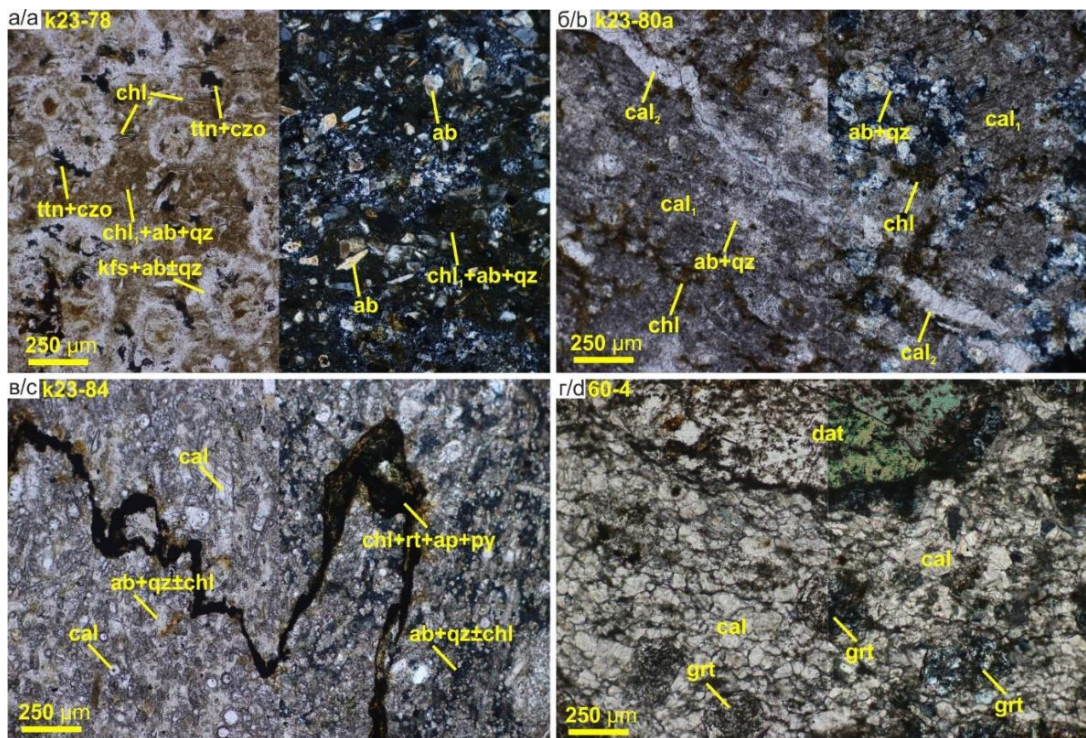


Рис. 2. Структуры метаосадочных пород зоны экзоконтакта: а) сочетание кластomorphic и глобулярной структур в ороговикованном аргиллите (метааргиллите); б) метакристаллы кальцита и гранобластовая структура кварц-силикатной части в силикатно-карбонатном метасоматите с мономинеральным кальцитовым прожилком; в) стилолит в скарнированном биоморфном известняке; г) порфиробластовая структура скарна. Слева изображения без анализатора, справа – с анализатором. ab – альбит, cal – кальцит, cal₁ – метакристаллы кальцита, cal₂ – кальцит из прожилка, chl – хлорит, chl₁ – тонкодисперсный хлорит из матрикса, chl₂ – таблитчатые метакристаллы хлорита, czo – РЗЭ-содержащий клиноцоизит, dat – датолит, grt – гранат, kfs – калиевый полевоый шпат, py – пирит, qz – кварц, rt – рутил, ttn – титанит

Fig. 2. Textures of the exocontact zone metasedimentary rocks: a) globular texture in metaargillite with detrital grains; b) calcite metacrystals and granoblastic texture of the quartz-silicate part in silicate-carbonate metasomatite with a monomineral calcite veinlet; c) stylolite in skarnized biomicritic limestone; d) porphyroblastic skarn. PPL images are in the left, XPL images are in the right. ab – albite, cal – calcite, cal₁ – calcite metacrystals, cal₂ – calcite from the veinlet, chl – chlorite, chl₁ – finely dispersed chlorite from the matrix, chl₂ – tabular chlorite metacrystals, czo – REE-rich clinzoisite, dat – datolite, grt – garnet, kfs – potassium feldspar, py – pyrite, qz – quartz, rt – rutile, ttn – titanite

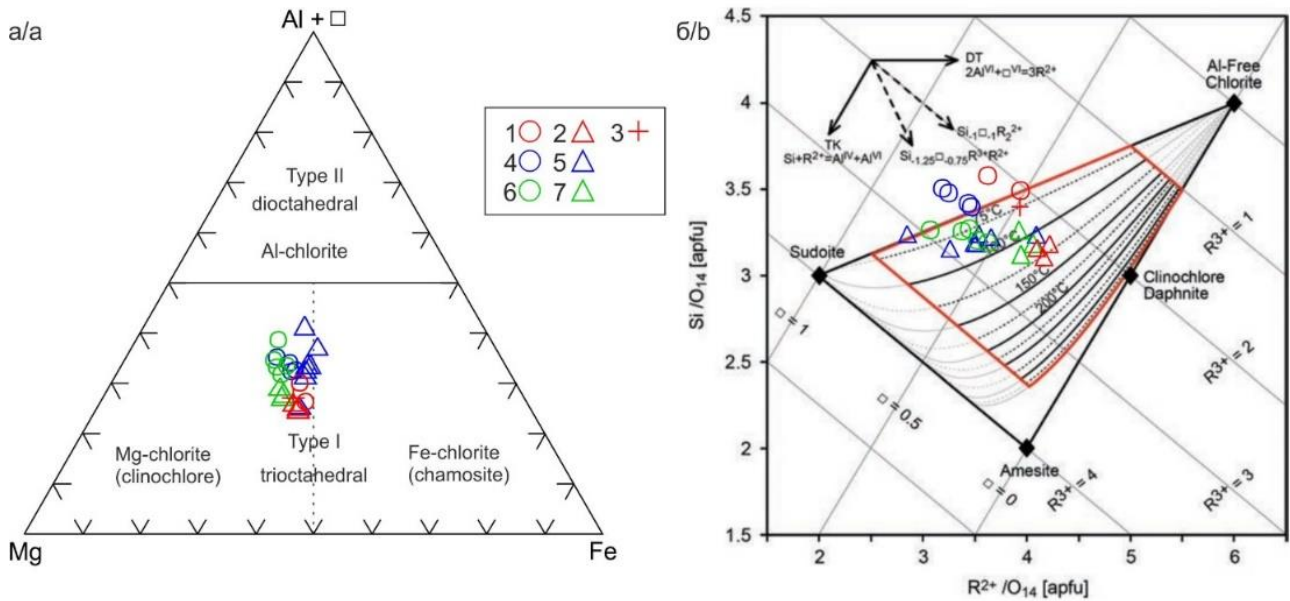


Рис. 3. Состав и оценка температуры кристаллизации хлоритов из пород экзоконтакта: а) классификация Mg-Al+Y-Fe (ф.е.) по [11]; б) диаграмма R²⁺-Si (ф.е.) [12] с изотермами [13]. 1–3 – метааргиллиты: 1, 2 – обр. k₂₃-78: 1 – матрикс, 2 – метакристаллы, 3 – обр. k₂₃-82, матрикс; 4, 5 – силикатно-карбонатные метасоматиты, матрикс: 4 – обр. k₂₃-80а, 5 – обр. k₂₃-81; 6, 7 – скарнированный известняк, обр. k₂₃-84: 6 – матрикс, 7 – стилолит

Fig. 3. Composition and crystallization temperatures of chlorites from the exocontact zone rocks: а) Mg-Al+Y-Fe (apfu) classification diagram [11]; б) R²⁺-Si diagram (apfu) [12] with isotherms [13]. 1–3 – metaargillites: 1, 2 – sample k₂₃-78: 1 – matrix, 2 – metacrystals, 3 – sample k₂₃-82, matrix; 4, 5 – silicate-carbonate metasomatites, matrix: 4 – sample k₂₃-80a, 5 – sample k₂₃-81; 6, 7 – skarnized limestone, sample k₂₃-84: 6 – matrix, 7 – stylolite

Хлорит является главным породообразующим меланократовым минералом всех типов пород. Он образует тонкодисперсные агрегаты чешуйчатых зерен, равномерно распределенные в матриксе ороговикованных аргиллитов и силикатно-карбонатных пород, образует стяжения в центральных частях глобулей, а также – отдельные более крупные таблитчатые метакристаллы в метааргиллитах. Встречается в скарнированных известняках в составе матрикса и стилолитовых швов, и редко – в качестве вторичного минерала по клинопироксену и гранату в скарнах. В общем хлориты характеризуются низкой железистостью ($Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)=0,31-0,51$), преобладанием Al^(VI) над Al^(IV), высоким содержанием Si=6,18–7,16 формульных единиц (далее – ф.е.). По упрощенной классификации [11] хлориты относятся к магниальному типу (клинохлору) (рис. 3, а). По оценке с помощью графического геотермометра для низкотемпературных хлоритов (T<350 °C, P<4 кбар) [14] диапазон температур формирования разных описанных генераций хлорита составляет 70–130 °C (рис. 3, б). Наиболее низкие температуры характерны для агрегатов хлорита из матрикса пород (70–90 °C), более высокие – для хлорита, слагающего стилолиты (100–110 °C), и самые высокие – для метакристаллов хлорита из ороговикованных аргиллитов (~125 °C).

Клинопироксен встречается во всех типах пород. В силикатно-карбонатных метасоматитах и скарнированных известняках он проявлен в виде идиоморфных и субидиоморфных призматических микровключений (до 15 мкм) и их шпиров в кальците. Аналогичную форму выделения он имеет и в скарнах, но помимо кальцита включения здесь распространены также в кварце и датолите. В метааргиллитах формирует ксеноморфные метакристаллы, иногда полностью или частично замещаясь актинолитом. По составу клинопироксен отвечает членам твердого раствора диоксид-геденбергит: Wo₅₁₋₅₂En₁₉₋₃₉Fs₉₋₂₉. В наиболее крупных кристаллах из скарнов в BSE изображениях фиксируется зональность, связанная с вариациями содержаний железа и магния – либо с ростом содержания железа от центра к краю, либо незакономерная. Характерны примеси Na₂O (0,49–0,66 мас. %), Al₂O₃ (0,57–3,42 мас. %), MnO (0,21–3,20 мас. %), TiO₂ (0,2–0,47 мас. %).

Гранат из силикатно-карбонатных пород, вместе с клинопироксеном, образует ксеноморфные микровключения в кальците и замещается этим же кальцитом и микрочешуйчатыми агрегатами хлорита и иллита. В скарнах гранат представлен в отдельных прослоях идиоморфными субизометричными или частично резорбированными порфиробластами размером до 500 мкм, а в целом по породе – ксено-

морфными зернами. В этих породах он замещается ассоциацией кальцита, датолита и кварца, реже – хлоритом. Преобладающими миналами в составе гранатов являются гроссуляр и андрадит: Grs_{78–86}Adr_{8–18} – в силикатно-карбонатных метасоматитах и Grs_{70–76}Adr_{8–23} – в скарнах. Сумма пиральспитового компонента не превышает 8,2 %. Характерна примесь TiO₂: 0,23–1,55 мас. %.

Датолит формирует субизометричные и вытянутые порфиробласты размером до 2 мм в скарнах.

Флюорит слагает ксеноморфные микровключения (до 10 мкм) в кальците из силикатно-карбонатных пород и скарнированных известняков.

Рутил в силикатно-карбонатных породах и скарнированных известняках формирует, как правило, идиоморфные микрокристаллы (до 20 мкм), локализуясь в кварц-силикатной части пород, часто – на границе с зернами кальцита, либо в стилолитах. Редко встречается в метааргиллитах в качестве вторичной высокотитанистой фазы по метакристаллам титанита.

РЗЭ-содержащие акцессорные минералы

Синхизит-(Ce) обнаружен в силикатно-карбонатных породах и скарнированных известняках. Минерал образует розетковидные сростания идиоморфных таблитчатых метакристаллов размером 5–10 мкм (рис. 4, а, б), расположенные в кварце,

альбите, кальците или на их границах. Химический состав отличается преобладанием Ce₂O₃ (19,26–22,83 мас. %; табл. 1) и La₂O₃ (15,52–18,28 мас. %), менее распространены Nd₂O₃ (4,53–7,94 мас. %) и Pr₂O₃ (1,12–2,92 мас. %). В некоторых зернах присутствует примесь ThO₂ (0,93–4,73 мас. %). Содержание CaO меняется в пределах 15,98–16,97 мас. %, F – 5,19–5,93 мас. %. Зафиксированные постоянные примеси SiO₂ и Al₂O₃ могут отражать захват этих элементов из матрицы.

РЗЭ-содержащий клиноцоизит встречается преимущественно в ороговикованных аргиллитах, но обнаружен и в силикатно-карбонатных метасоматитах. Он формирует идиоморфные и субидиоморфные метакристаллы с неоднородным строением, связанным с вариациями концентраций редкоземельных элементов, и их сростания (рис. 4, в, з). В метааргиллитах часто наблюдается закономерная зональность с уменьшением содержания РЗЭ от центра к периферии кристалла. Суммарное содержание РЗЭ обычно (кроме одного зафиксированного случая) не превышает 0,5 формульных единиц (табл. 2), что формально отличает его от алланита. Рассчитанное по балансу зарядов содержание Fe³⁺ не превышает 0,44 ф.е. Главными редкоземельными элементами являются Ce₂O₃ (0,67–9,04 мас. %; табл. 2), La₂O₃ (до 4,93 мас. %) и Nd₂O₃ (до 3,18 мас. %).

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и кристаллохимические формулы (ф.е.) синхизита-(Ce) из силикатно-карбонатных метасоматитов

Table 1. Chemical analyses (wt %) and crystal chemical formulas (apfu) of synchysite-(Ce) from silicate-carbonate metasomatites

Элемент/Element	k ₂₃ -80a								d ₃ -16
SiO ₂	3,49	2,48	5,11	5,48	1,56	4,58	4,39	1,29	
Al ₂ O ₃	0,36	0,87	1,8	0,36	0,34	0,32	0,28	–	
FeO	–	1,24	0,76	–	–	–	–	0,58	
CaO	16,3	16,4	16,0	16,5	16,7	16,8	16,3	16,5	
Na ₂ O	–	–	0,97	–	–	–	–	–	
Ce ₂ O ₃	20,2	19,8	19,3	21,2	22,1	22,8	21,1	21,6	
La ₂ O ₃	15,5	17,4	16,7	16,6	17,6	17,4	18,3	15,2	
Pr ₂ O ₃	1,92	1,58	1,12	1,69	2	2,04	1,85	2,92	
Nd ₂ O ₃	6,25	5,37	4,53	5,88	6,74	6,49	5,25	7,94	
Sm ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	0,85	
ThO ₂	4,73	1,01	1,66	0,93	–	–	1,04	1,14	
F	5,89	5,19	5,29	5,87	5,51	5,89	5,93	–	
Сумма/Total	74,7	71,28	73,13	74,5	72,57	76,55	74,47	67,93	
Рассчитано на 2,5 атома O/Calculated on the basis of 2,5 (O)									
Si	0,208	0,149	0,270	0,302	0,099	0,252	0,253	0,068	
Al	0,025	0,062	0,112	0,023	0,025	0,021	0,019	0,000	
Fe	0,000	0,062	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	
Ca	1,040	1,056	0,905	0,976	1,135	1,002	1,008	0,924	
Ce	0,440	0,436	0,373	0,429	0,512	0,461	0,445	0,413	
La	0,340	0,385	0,324	0,337	0,410	0,354	0,388	0,293	
Pr	0,042	0,035	0,022	0,034	0,046	0,041	0,039	0,056	
Nd	0,133	0,115	0,085	0,116	0,152	0,128	0,108	0,148	
Sm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,015	
Th	0,064	0,014	0,020	0,012	0,000	0,000	0,014	0,014	
F	1,108	0,987	0,884	1,024	1,103	1,026	1,080	–	
ΣРЗЭ+Th/ΣREE+Th	1,019	0,985	0,824	0,927	1,121	0,984	0,994	0,939	
O=F ₂	2,480	2,185	2,227	2,472	2,320	2,480	2,497	–	

Примечание: Прочерк – содержание элемента не определялось или ниже предела обнаружения.

Note: A dash means the value not determined or below the detection limit.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) и кристаллохимические формулы (ф.е.) РЗЭ-содержащего клинозоизита из силикатно-карбонатных метасоматитов (k₂₃-81) и метааргиллитов (k₂₃-78, 60-6)

Table 2. Chemical analyses (wt %) and crystal chemical formulas (apfu) of REE-rich clinozoisite from silicate-carbonate metasomatites (k₂₃-81) and metaargillites (k₂₃-78, 60-6)

Элемент/Element	k ₂₃ -81				k ₂₃ -78				60-6	
SiO ₂	34,1	35,4	35,2	37,7	34,1	41,7	38,3	37,2	34,1	41,0
TiO ₂	–	–	–	–	0,73	0,37	1,43	–	–	–
Al ₂ O ₃	21,6	24,8	24,5	27,3	19,1	25,8	22,7	21,2	20,3	24,3
FeO	9,31	6,43	6,95	5,43	8,98	6,47	7,54	8,13	9,71	7,28
MgO	–	–	0,27	–	0,78	0,2	0,4	0,45	0,4	–
CaO	18,3	23,2	20,0	22,5	13,5	21,2	16,9	16,4	14,8	17,6
Na ₂ O	–	–	–	–	–	0,94	–	–	–	1,52
Ce ₂ O ₃	6,83	3,23	3,55	2,04	9,04	0,67	5,7	6,44	8,48	3,3
La ₂ O ₃	4,93	1,72	3,08	1,5	4,2	–	2,85	2,85	4,43	1,82
Pr ₂ O ₃	0,83	–	–	–	–	–	–	0,95	–	–
Nd ₂ O ₃	1,56	0,9	0,52	0,54	3,18	–	2,1	2,33	1,43	–
Сумма/Total	97,35	95,68	94,04	96,89	93,68	97,41	97,94	95,94	93,63	96,84
Рассчитано на 8 катионов/Calculated on the basis of 8 cations										
Ca	1,702	2,047	1,817	1,928	1,342	1,766	1,523	1,528	1,444	1,509
Na	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,142	0,000	0,000	0,000	0,236
Ce	0,217	0,098	0,110	0,060	0,307	0,019	0,176	0,205	0,283	0,097
La	0,158	0,052	0,096	0,044	0,144	0,000	0,088	0,092	0,149	0,054
Pr	0,026	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	0,000	0,000
Nd	0,048	0,027	0,016	0,015	0,105	0,000	0,063	0,073	0,047	0,000
сумма А/sum A	2,152	2,223	2,039	2,047	1,897	1,927	1,850	1,928	1,922	1,926
ΣРЗЭ/ΣREE	0,450	0,176	0,222	0,120	0,555	0,019	0,327	0,400	0,478	0,151
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,051	0,022	0,091	0,000	0,000	0,000
Al	2,209	2,412	2,452	2,574	2,085	2,366	2,253	2,179	2,175	2,299
Fe ³⁺	0,418	0,443	0,362	0,277	0,000	0,229	0,000	0,000	0,129	0,182
Fe ²⁺	0,259	0,000	0,131	0,087	0,696	0,191	0,531	0,592	0,611	0,306
Mg	0,000	0,000	0,034	0,000	0,108	0,023	0,050	0,058	0,054	0,000
Сумма М/sum M	2,886	2,855	2,979	2,937	2,940	2,831	2,924	2,830	2,970	2,787
Si	2,961	2,922	2,982	3,015	3,163	3,242	3,225	3,242	3,109	3,287

Примечание. Прочерк – содержание элемента не определялось или ниже предела обнаружения. Fe³⁺ рассчитано по балансу зарядов.
 Note: A dash means the value not determined or below the detection limit. Fe³⁺ is calculated from charge balance.

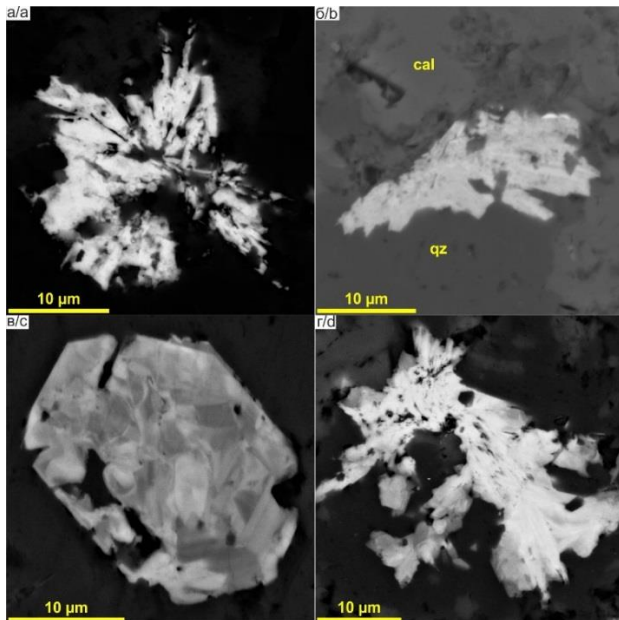


Рис. 4. BSE изображения главных аксессуарных РЗЭ-содержащих минералов: а, б) розетковидные сростания кристаллов синхизита-(Ce) в силикатно-карбонатных метасоматитах: а) обр. k₂₃-80а; б) обр. D₃-16; в, г) РЗЭ-содержащий клинозоизит: в) идиоморфный неоднородный кристалл в силикатно-карбонатном метасоматите, обр. k₂₃-81; г) сростание удлиненных кристаллов в метааргиллите, обр. 60-6

Fig. 4. BSE images of the most common accessory REE-bearing minerals: a, b) synchysite-(Ce) crystals rosette-shaped aggregates in silicate-carbonate metasomatites: a) sample k₂₃-80a; b) sample D₃-16; c, d) REE-rich clinozoisite: c) euhedral zoned crystal in silicate-carbonate metasomatite, sample k₂₃-81; d) elongated crystals intergrowth in metaargillite, sample 60-6

Апатит присутствует во всех типах пород и формирует дипирамидально-призматические кристаллы, грани которых нередко частично резорбированы. Размер зерен в среднем составляет 10–50 мкм.

В составе стилолитов апатит формирует скопления кристаллов размером до 3 мкм совместно с рутилом и сульфидами железа. По составу он соответствует фторапатиту (F=1,57–4,51 мас. %), регуляр-

ными примесями являются Cl (0,34–1,13 мас. %), SiO₂ (0,32–1,84 мас. %), FeO (0,27–0,55 мас. %), редко отмечается примесь Ce₂O₃ (0,43–0,55 мас. %).

Титанит в виде субидиоморфных клиновидных и столбчатых, а также ксеноморфных метакристаллов размером не более 50 мкм распространен преимущественно в метааргиллитах. Содержит постоянную примесь F (0,87–2,92 мас. %). Другие примеси представлены Al₂O₃ (3,51–8,86 мас. %), FeO (0,23–1,12 мас. %) и реже – MgO, Na₂O, K₂O, V₂O₅, Sc₂O₃ (<0,5 мас. %). Единичные измерения показали примесь Nd₂O₃ (0,56–0,80 мас. %).

Геохимия

При переходе от скарнов через силикатно-карбонатные метасоматиты и скарнированные известняки к метааргиллитам, прежде всего, отмечается рост содержания SiO₂ и уменьшение CaO, что отражает изменение объемных соотношений двух главных минералогических составляющих пород: карбонатной и кварц-силикатной. Помимо этого, происходит увеличение концентраций TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O и уменьшение MnO (табл. 3, рис. 5). Скарн характеризуется высоким содержанием CaO (50,17 мас. %) и MnO (0,59 мас. %) и низким содержанием остальных породообразующих компонентов, связанных с второстепенными силикатными минералами, а также

находящихся в виде примеси в кальците. Силикатно-карбонатные метасоматиты имеют близкие составы (SiO₂=31,80–39,08 мас. %, CaO=27,33–32,82 мас. %), наибольшие вариации наблюдаются для Al₂O₃ 2,89–6,94 мас. %, MgO 0,93–3,30 мас. %, Na₂O 0,33–1,95 мас. %, скорее всего, коррелирующие с содержанием альбита и хлорита. Петрохимически близкими к силикатно-карбонатным метасоматитам оказались скарнированные известняки (SiO₂=43,65 мас. %, CaO=24,26 мас. %). Метааргиллиты обладают наиболее кислыми (SiO₂=58,63–66,14 мас. %) и наименее кальциевыми (CaO=5,12–7,63 мас. %) составами и существенно варьирующими концентрациями Al₂O₃ (12,79–17,51 мас. %), Fe₂O₃ (2,47–6,23 мас. %), Na₂O (5,12–9,07 мас. %), K₂O (0,17–2,83 мас. %), которые являются обычными для глинистых и обломочных пород.

Концентрации микроэлементов определены для проб ороговикованных аргиллитов и силикатно-карбонатных метасоматитов с аксессуарными РЗЭ-содержащим клиноцоизитом и синхизитом-(Ce). Суммарные содержания РЗЭ в метааргиллитах (70–181 г/т) не превышают таковые для постархейского австралийского сланца (РААС), а их спектры характеризуются отрицательной аномалией Eu/Eu* и близкой или большей степенью фракционирования относительно РААС (табл. 4, рис. 6).

Таблица 3. Содержание породообразующих элементов (мас. %) в габбро худолазовского комплекса, осадочных породах зилаирской свиты и метаосадочных породах экзоконтактовой зоны

Table 3. Concentration of the main elements (wt %) of Khudolaz complex gabbro, the Zilair Formation sedimentary rocks and the exocontact zone metasedimentary rocks

№ обр./sample	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ппп/LOI	Сумма/Total
k ₂₃ -85	48,8	1,8	16,0	9,52	0,16	6,32	6,69	4,66	0,76	0,35	4,02	99,17
k ₂₃ -86	6,03	0,04	1,02	1,05	0,39	0,43	50,9	0,14	0,09	0,06	39,9	100,1
k ₂₃ -77	72,2	0,43	12,1	3,65	0,09	2,02	0,9	4,14	1,7	0,07	2,5	99,96
60-2	62,6	0,6	17,5	3,78	0,05	1,75	1,32	9,07	0,17	0,2	2,52	99,58
60-5	59,0	0,61	13,8	6,23	0,2	2,96	7,63	7,01	0,43	0,09	1,58	99,62
60-6	65,9	0,57	12,8	2,47	0,09	1,71	5,43	5,12	2,83	0,06	2,49	99,54
k ₂₃ -78	65,1	0,59	16,2	3,75	0,06	1,88	1,06	6,49	2,56	0,17	2,19	100,16
k ₂₃ -79	66,1	0,54	13,6	2,8	0,14	1,65	3,88	6,88	0,51	0,04	3,82	100,06
k ₂₃ -82	58,6	0,64	15,3	3,34	0,16	1,94	5,88	6,91	1,12	0,07	5,53	99,62
k ₂₃ -83	64,3	0,51	16,6	3,65	0,11	2,42	0,91	7,35	0,19	0,06	3,01	99,12
k ₂₃ -80a	39,1	0,21	5,25	2,16	0,26	1,26	27,3	1,95	0,08	0,07	22,1	99,81
k ₂₃ -80b	38,6	0,21	5,2	2	0,26	1,2	28,1	1,75	0,15	0,09	22,4	100,04
k ₂₃ -81	34,7	0,1	2,89	2,02	0,26	0,93	32,8	0,33	0,26	0,06	25,7	100,1
k ₁₈ -3	35,1	0,21	4,07	2,29	0,23	1,93	30,5	1,45	0,05	0,1	23,2	99,06
d ₃ -16	31,8	0,19	6,94	2,33	0,21	3,3	28,5	1,66	0,17	0,09	22,8	98,07
k ₂₃ -84	43,7	0,22	5,76	1,97	0,21	1,25	24,3	2,2	0,08	0,06	19,7	99,46
60-4	11,2	0,11	2,25	2,07	0,59	0,94	50,2	0,03	0,02	0,14	32,3	99,91

Примечание: k₂₃-85 – габбро худолазовского комплекса; неизменные осадочные породы зилаирской свиты: k₂₃-86 – известняк, k₂₃-77 – алевритистый аргиллит; метаосадочные породы экзоконтакта: 60-2, 60-5, 60-6, k₂₃-78, k₂₃-79, k₂₃-82, k₂₃-83 – ороговикованные аргиллиты (метааргиллиты), k₂₃-80a, k₂₃-80b, k₂₃-81, k₁₈-3, d₃-16 – силикатно-карбонатные метасоматиты; k₂₃-84 – скарнированный известняк; 60-4 – скарн. Прочерк – содержание элемента не определялось или ниже предела обнаружения. Суммарное железо приведено в форме Fe₂O₃.

Note: k₂₃-85 – the Khudolaz complex gabbro; unaltered sedimentary rocks of the Zilair Formation: k₂₃-86 – limestone, k₂₃-77 – argillite; the exocontact zone metasedimentary rocks: 60-2, 60-5, 60-6, k₂₃-78, k₂₃-79, k₂₃-82, k₂₃-83 – metaargillites, k₂₃-80a, k₂₃-80b, k₂₃-81, k₁₈-3, d₃-16 – silicate-carbonate metasomatites; k₂₃-84 – skarnized limestone; 60-4 – skarn. A dash means the value not determined or below the detection limit. Total Fe as Fe₂O₃.

Таблица 4. Содержание примесных элементов (г/т) в габбро худолозовского комплекса и метаосадочных породах экзоконтактовой зоны

Table 4. Concentration of the trace elements (ppm) of Khudolaz complex gabbro and the exocontact zone metasedimentary rocks

Элемент Element	k ₂₃ -85	60-2	60-6	k ₂₃ -79	k ₂₃ -82	k ₂₃ -80a	k ₂₃ -81	d ₃ -16
Li	89,1	34,3	26,4	22,9	15,5	28,9	32,2	14
V	219	70	58	59	44	32	14	30
Cr	231	74	66	63	19	30	18	19
Co	36,1	15,1	13,0	5,6	6,8	7,5	4,9	4
Ni	78,0	105,6	51,9	39,7	24,1	13,7	3,9	24
Cu	35,2	–	13,8	–	–	–	–	2,8
Zn	62,4	68,7	30,5	9,2	19,4	37,5	16,7	25
Ga	20,3	27,8	12,2	15,7	12,9	8,3	7,3	6
Rb	14,4	3,4	55,2	6,9	14,8	1,3	9,9	4
Sr	901	251	158	163	368	305	207	400
Y	32,7	9,3	9,7	13,4	8,7	20,0	42,7	16
Zr	216	200	145	140	211	65	34	120
Nb	10,7	20,7	9,3	7,22	11,7	4,1	1,7	7
Ba	493	92	684	114	486	40	72	22
La	18,2	41,8	24,4	15,1	14,7	20,4	21,2	12
Ce	41,8	84,6	46,4	33,9	29,2	33,8	35,5	19
Pr	5,7	9,0	5,6	4,6	3,5	3,8	4,2	2,1
Nd	25,9	31,6	21,4	19,9	13,5	15,0	18,1	8
Sm	6,28	4,82	4,01	4,08	2,5	2,9	3,48	1,4
Eu	2,0	0,93	0,73	0,82	0,61	0,72	0,78	0,37
Gd	6,09	3,03	2,68	3,29	1,83	2,78	4,15	1,7
Tb	0,93	0,4	0,37	0,48	0,25	0,42	0,7	0,21
Dy	6,25	2,27	2,15	2,92	1,57	2,7	5,17	1,4
Ho	1,22	0,38	0,39	0,52	0,28	0,56	1,16	0,28
Er	3,52	1,02	1,09	1,43	0,85	1,59	3,81	0,8
Tm	0,48	0,14	0,15	0,2	0,11	0,21	0,55	0,11
Yb	3,1	0,85	1,02	1,23	0,67	1,34	3,77	0,7
Lu	0,42	0,1	0,13	0,17	0,1	0,19	0,58	0,11
Hf	4,46	6,09	3,76	3,68	5,77	1,65	0,73	2,1
Ta	0,53	1,94	0,58	0,42	0,75	0,22	0,06	0,42
Pb	2,03	29,3	8,43	14,2	10,7	1,12	1,31	1,3
Th	1,91	33,9	8,72	6,67	10,6	4,11	1,91	10
U	0,36	5,11	1,03	0,69	1,17	0,79	0,4	1,2
Eu/Eu*	–	0,74	0,68	0,68	0,88	0,78	0,63	0,73
La _N /Yb _N	–	33,04	16,18	8,24	14,8	10,3	3,79	11,6
ΣPЗЭ/ΣREE	122	181	111	89	70	86	103	48

Примечание: k₂₃-85 – габбро худолозовского комплекса; 60-2, 60-6, k₂₃-79, k₂₃-82 – ороговикованные аргиллиты (метааргиллиты); k₂₃-80a, k₂₃-81, d₃-16 – силикатно-карбонатные метасоматиты. Прочерк – содержание элемента не определялось или ниже предела обнаружения.

Note: k₂₃-85 – the Khudolaz complex gabbro; 60-2, 60-6, k₂₃-79, k₂₃-82 – metaargillites; k₂₃-80a, k₂₃-81, d₃-16 – silicate-carbonate metasomatites. A dash means the value not determined or below the detection limit.

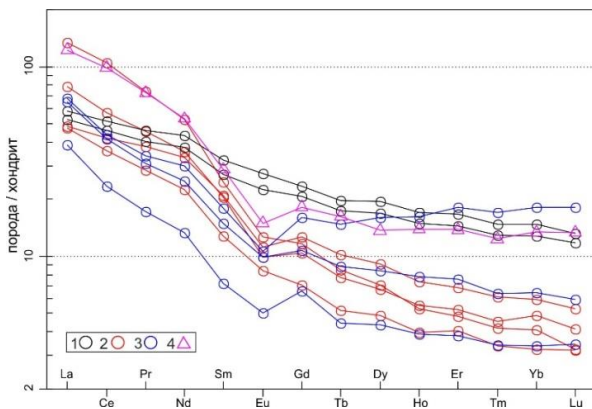


Рис. 6. Спектры распределения PЗЭ в габбро худолозовского комплекса и метаосадочных породах экзоконтакта, нормированные на хондрит [15]: 1 – габбро; 2 – метааргиллиты; 3 – силикатно-карбонатные метасоматиты; 4 – постаршейский австралийский сланец (PAAS) [16]

Fig. 6. Chondrite-normalized REE spectra of the Khudolaz complex gabbro and the exocontact metasedimentary rocks [15]: 1 – gabbro; 2 – metaargillites; 3 – silicate-carbonate metasomatites; 4 – PAAS [16]

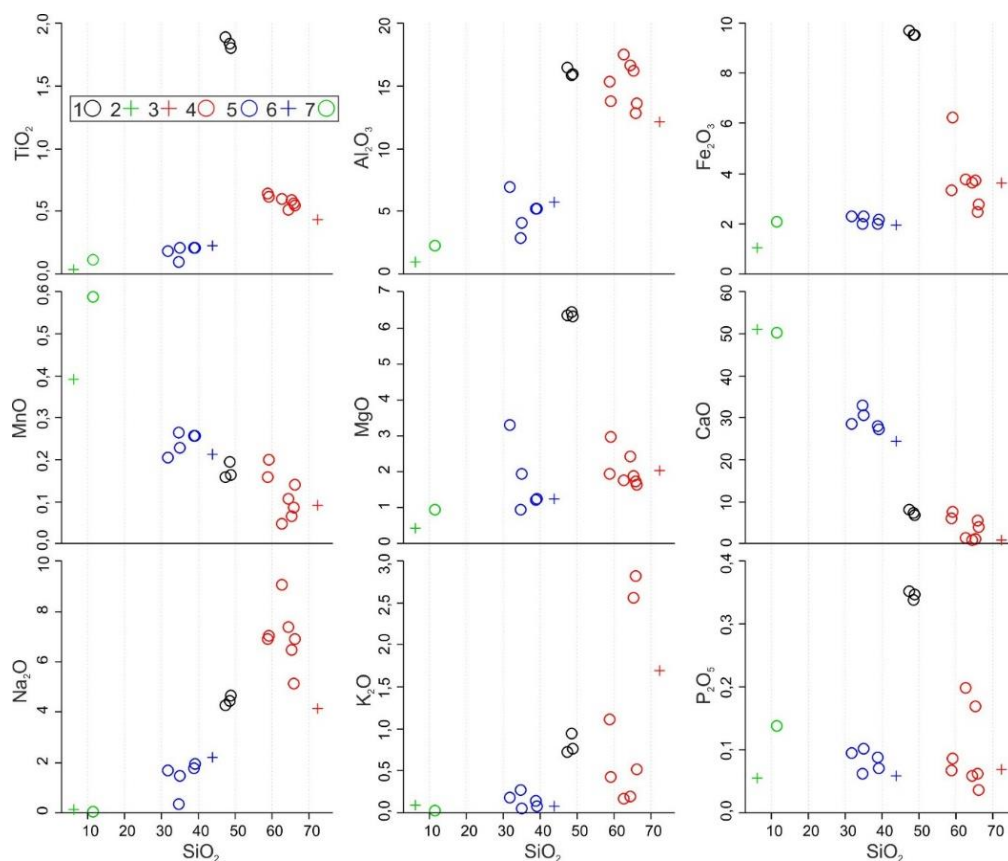


Рис. 5. Вариационные диаграммы Харкера для габбро худолозовского комплекса, осадочных пород зилаирской свиты и метаосадочных пород экзоконтакта: 1 – габбро; 2, 3 – неизменные осадочные породы: 2 – известняк, 3 – алевритистый аргиллит; 4–7 – метаосадочные породы экзоконтакта: 4 – метааргиллиты, 5 – силикатно-карбонатные метасоматиты, 6 – скарнированный известняк, 7 – скарн

Fig. 5. Major-elements variation diagrams for the Khudolaz complex gabbro, the Zilair Formation sedimentary rocks and the exocontact zone metasedimentary rocks: 1 – gabbro; 2, 3 – unaltered sedimentary rocks: 2 – limestone, 3 – argillite; 4–7 – the exocontact zone rocks: 4 – metaargillites, 5 – silicate-carbonate metasomatites, 6 – skarnized limestone, 7 – skarn

Среди силикатно-карбонатных пород две пробы имеют спектры схожие по форме с РААС, но с более низкими суммами РЗЭ. Одна из проб характеризуется концентрациями тяжелых РЗЭ, превышающими их уровень в РААС. Это может быть связано с присутствием граната в породе, концентрирующего тяжелые редкие земли. В целом концентрации РЗЭ в силикатно-карбонатных породах (48–103 г/т) сопоставимы или ниже, чем в метааргиллитах, что, по всей вероятности, зависит от объемного содержания карбонатной составляющей породы.

Термобарогеохимия

Флюидные включения в зернах кальцита силикатно-карбонатных метасоматитов и секущих их мономинеральных кальцитовых прожилков представляют собой двухфазные газовой-жидкие образования. Размер включений составляет 5–12 мкм, форма вакуолей овальная, распределение в зернах хаотичное (рис. 7, а). Температура гомогенизации (в жидкость), определенная методом микротермометрии, составила 139–152 °С, в среднем 145 °С (10 замеров). Раманов-

ская спектроскопия показала во включениях спектральные линии H₂O (рис. 7, б). Каких-либо других примесей (например, CO₂, CH₄, N₂) обнаружено не было. Исходя из полученных данных, кальцит обеих генераций (порода и жила) был сформирован низкотемпературным водным флюидом.

Изотопия

Изотопный состав кислорода и углерода силикатно-карбонатных метасоматитов изучался в четырех пробах, включая матрицу и жилу (табл. 5). Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ во всех пробах укладываются в диапазон 13,80–15,98 ‰. Эти данные показывают, что величина $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ в изученных пробах не зависит от относительного содержания кальцита, в связи с чем можно заключить, что альбит и кварц имеют тот же изотопный состав кислорода. Согласно модели изотопного фракционирования, предложенной в [17], значения $\delta^{18}\text{O}$ для водного флюида составили 2,8–4,98 (для средней температуры 145 °С по результатам микротермометрии).

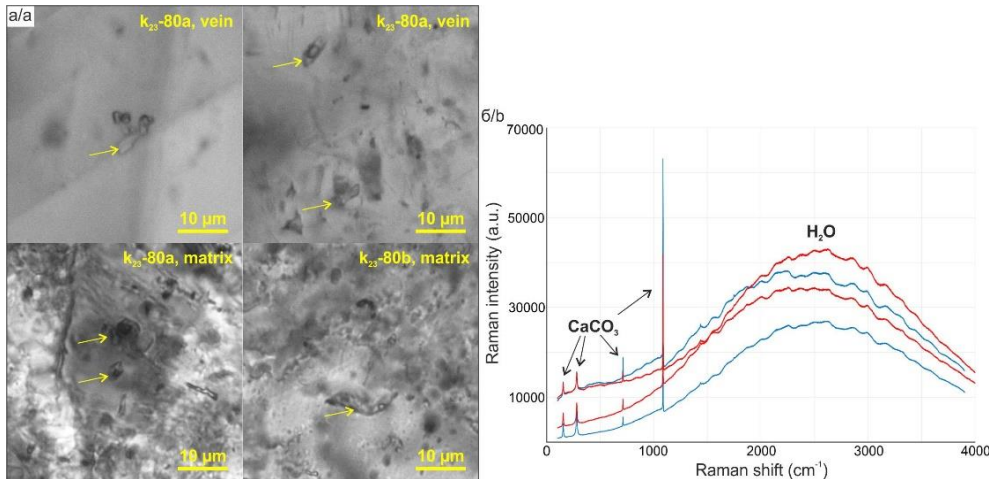


Рис. 7. Флюидные включения в кальците из силикатно-карбонатных метасоматитов (а) и их рамановские спектры (б): красные спектры – метакристаллы кальцита в матрице, синие спектры – кальцит из прожилков
Fig. 7. Fluid inclusions in calcite from silicate-carbonate metasomatites (a) and their Raman spectra (b): red lines – calcite metacrystals from rock matrix, blue lines – calcite veins

Таблица 5. Изотопный состав кислорода и углерода в силикатно-карбонатных метасоматитах
Table 5. Oxygen and carbon isotopic composition of silicate-carbonate metasomatites

Образец Sample	Состав Composition	$\delta^{18}\text{O}$ ‰, V-SMOW	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ _{флюид, расч.} in fluid, calculated	$\delta^{13}\text{C}$ ‰, PDB	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ _{флюид, расч.} in fluid, calculated
D ₃ -16	Порода в целом/Bulk rock (Cal 65 %, Qz 30 %, Ab 5 %)	+13,80	+2,80	-4,67	-6,37
K ₁₈ -3	Порода в целом/Bulk rock (Cal 70 %, Qz 25 %, Ab 5 %)	+15,98	+4,98	-2,18	-3,88
K ₁₈ -3а	Кальцитовый прожилок/Calcite vein (Cal 90 %, Ab 5 %)	+14,34	+3,34	-3,81	-5,51
K ₁₈ -3б	Метакристалл кальцита/Calcite metacrystal (Cal 80 %)	+15,61	+4,61	-5,64	-7,34

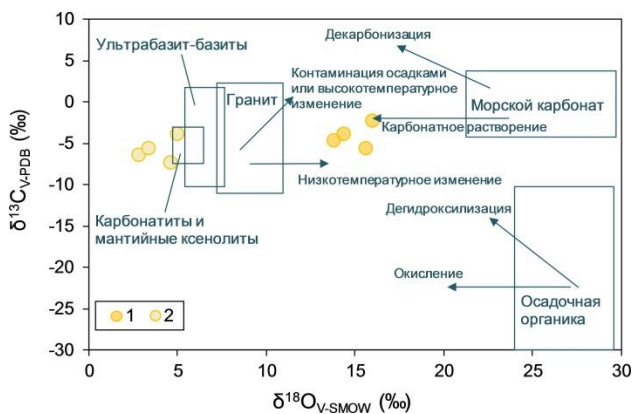


Рис. 8. Диаграмма изотопного состава кислорода и углерода в силикатно-карбонатных метасоматитах: 1 – порода, 2 – расчётный флюид. Области изотопных резервуаров по [19].
Fig. 8. Oxygen and carbon isotopic composition of silicate-carbonate metasomatites: 1 – rock, 2 – calculated fluid. Isotope reservoirs areas according to [19]

Величина $\delta^{13}\text{C}$ в породах варьирует в пределах – 5,64...–2,18, причём более лёгкий изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C} = -5,64$) имеет проба из метакристаллов в основной массе, предположительно сложенных более поздним кальцитом. Для водного флюида по методике [18] рассчитаны значения

$\delta^{13}\text{C}$ ‰: –7,34...–3,88 ($T=145$ °C). На изотопной O–C-диаграмме точки составов изученных пород локализируются в области между переотложенными морскими карбонатами и гидротермально изменёнными «магматогенными» карбонатами (рис. 8). Слабый разброс значений изотопного состава кислорода и углерода во всех пробах свидетельствует об их единых условиях генезиса.

Обсуждение результатов Мощность экзоконтактовой зоны габбровой интрузии

Данные по петрографии и минеральному составу пород позволяют грубо очертить область экзоконтакта интрузии (рис. 1, б), однако данных для выделения зональности распределения минеральных ассоциаций недостаточно. В разрезе, описанном к югу от интрузии, разделяются неизменные алевритистые аргиллиты и группа пород различного состава, в которых проявлены следы перекристаллизации. В наиболее удаленных от контакта аргиллитах (150 м по простиранию толщи) следов перекристаллизации не наблюдается. При приближении к контакту на расстояние 50–100 м, наряду с сохранением первичных обломочных структур, в осадочных породах проявляются изменения структур и минерального состава. Формирование глобу-

лярных и гранобластовых структур, стилолитов и метакристаллов кальцита, хлорита, титанита и РЗЭ-содержащего клиноцоизита указывает на перекристаллизацию терригенных, терригенно-карбонатных и карбонатных вмещающих пород в результате контактовых гидротермально-метасоматических процессов, которые в том числе привели к локальным проявлениям скарновой ассоциации клинопироксен + кальциевый гранат.

Температура преобразования пород в зоне экзоконтакта и этапы минералообразования

Оценки температуры гомогенизации флюидных включений в кальците силикатно-карбонатных метасоматитов оказались идентичными как для кальцита из массы породы, так и для жильного, что может говорить об одновременном формировании метакристаллов, растворении и переотложении карбонатного вещества в жилах. Сам интервал оценок показывает минимальную температуру кристаллизации 139–152 °С, которая соответствует низкотемпературным гидротермально-метасоматическим процессам. Близкими к этим оценкам оказались данные по температуре формирования метакристаллов хлорита в ороговикованных аргиллитах и хлорита, слагающего стилолитовые швы в скарнированных известняках (100–130 °С, рис. 3, б). О возможных более высоких локальных температурах говорит наличие в некоторых породах клинопироксена диопсид-геденбергитового ряда и граната гроссуляр-андрадитового ряда, которые обычно являются наиболее высокотемпературными минералами контактово-метасоматических пород (порядка 300–400 °С и выше [20, 21]). Учитывая то, что в породах наблюдается замещение граната, в том числе кальцитом и хлоритом, клинопироксен-гранатовую ассоциацию можно отнести к первому высокотемпературному этапу метасоматоза. При этом хлорит, замещающий и гранат, и кальцит, кристаллизовался в последнюю очередь при самых низких температурах (70–90 °С) на этапе остывания. С другой стороны, происхождение хлорита из матрикса метаргиллитов, образовавшегося при близких температурах, скорее всего, связано с литификацией самой осадочной породы, до термального воздействия со стороны интрузии.

Закономерности локализации РЗЭ-минерализации

Главными концентраторами редкоземельных элементов изученных приконтактных метасоматитов являются синхизит-(Ce) и РЗЭ-содержащий клиноцоизит, в единичных случаях наблюдаются примеси РЗЭ в апатите и титаните. Наблюдается корреляция между локализацией РЗЭ-минералов и составом пород, в которых они находятся. Синхизит-(Ce) (CaCe(CO₃)₂F), для которого ключевыми

компонентами являются кальций и фтор, распространен в силикатно-карбонатных метасоматитах и родственных им по химическому составу скарнированных известняках – в породах с высоким содержанием кальцита и аксессуарной вкрапленностью флюорита. РЗЭ-содержащий клиноцоизит ((Ca,REE)₂Al₃O[Si₂O₇][SiO₄](OH)) главным образом характерен для ороговикованных аргиллитов, где породообразующими минералами являются алюмосиликаты (полевые шпаты, хлорит) и кварц. Реже клиноцоизит встречается в силикатно-карбонатных породах вместе с синхизитом-(Ce). Оба минерала не контактируют между собой, слагают идиоморфные и субидиоморфные метакристаллы и их сростания. Следовательно, они не являются продуктом замещения друг друга и, вероятно, формировались на одном этапе минералообразования с кальцитом при температуре не ниже 150 °С. Близкие условия (180–240 °С) показаны на примере образования редкоземельных фторкарбонатов в ассоциации с кальцитом и флюоритом Сафьяновского месторождения на Среднем Урале [22].

Источники минералообразующих флюидов и РЗЭ-минерализации

Суммарное содержание РЗЭ в метаосадочных породах экзоконтакта (48–181 г/т, в среднем 95 г/т) выше, чем в неизменённых терригенных породах зилаирской свиты (32–114 г/т, в среднем 42 г/т) [наши неопубликованные данные], что предполагает небольшой привнос этих элементов из внешнего источника. Этого привноса оказалось достаточно для формирования в них РЗЭ-минерализации. Расчётный изотопный состав углерода и кислорода водного флюида близок к полю ультраосновных-основных пород (рис. 8), что согласуется с геологическим строением изученной габбровой интрузии и в целом отражает магматогенную природу гидротермального флюида [23]. Пониженная относительно поля магматических пород на 1–2 % величина δ¹⁸O_{SMOW} в модельном флюиде, вероятно, связана с привносом метеорной воды. Ещё одним источником РЗЭ-минерализации являются сами глинистые минералы неизменённых осадочных пород зилаирской свиты, сорбирующие редкоземельные элементы в экзогенных условиях [24], а впоследствии утратившие их в ходе перекристаллизации.

Выводы

1. Метаосадочные породы зилаирской свиты в экзоконтактной зоне габбрового массива худозовского комплекса (Чебаркульская площадь Южного Урала) содержат редкоземельную минерализацию, представленную синхизитом-(Ce) и РЗЭ-содержащим клиноцоизитом. Небольшие

- содержания редкоземельных элементов установлены в титаните и фторапатите.
2. Синхизит-(Ce) локализуется в силикатно-карбонатных метасоматитах и скарнированных известняках, где он ассоциирует с флюоритом, фторапатитом, рутилом.
 3. РЗЭ-содержащий клиноцоизит преимущественно распространен в ороговикованных аргиллитах, реже встречается в силикатно-карбонатных метасоматитах вместе с синхизитом-(Ce).
 4. Изотопный состав кислорода ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 13,80 \dots 15,98 \text{ ‰}$) и углерода ($\delta^{13}\text{C} = -5,64 \dots -2,18$) силикатно-карбонатных метасоматитов свидетельствует в пользу магматогенной природы минералообразующего флюида.
 5. Формирование РЗЭ-минерализации происходило в результате гидротермально-метасоматических процессов ($T \geq 150 \text{ °C}$), связанных с реакцией флюида, отделившегося от габбровой интрузии, с вмещающими осадочными породами; вероятно, магматогенный флюид обеспечил дополнительный привнос редкоземельных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магнитогорская зона Южного Урала в позднем палеозое: магматизм, флюидный режим, металлогения, геодинамика / Д.Н. Салихов, В.В. Холоднов, В.Н. Пучков, И.Р. Рахимов. – М.: Наука, 2019. – 392 с.
2. Самигуллин А.А., Рахимов И.Р. Минералого-геохимические особенности гранитных массивов Аушкуль, Каматал и Шартым (балбукский комплекс, Южный Урал) // Геологический вестник. – 2023. – № 3. – С. 74–86. DOI: 10.31084/2619-0087/2023-3-7.
3. Balaram V. Rare Earth Element deposits: sources, and exploration strategies // Journal of the Geological Society of India. – 2022. – Vol. 98. – P. 1210–1216. DOI: 10.1007/s12594-022-2154-3.
4. Trunilina V.A., Prokopiev A.V. Petrology of granites of the Tommot rare-earth ore field (Verkhoyansk–Kolyma Orogenic Belt) // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – 1347. DOI: 10.3390/min12111347.
5. Ковалев С.Г., Ковалев С.С., Шарипова А.А. Первые данные о редкоземельной минерализации в кислых разновидностях пород шатакского комплекса (Южный Урал) // Литосфера. – 2023. – Т. 23. – № 5. – С. 910–929. DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-5-910-929.
6. Early Triassic monzonite–granite series in Eastern Kazakhstan as a reflection of Siberian large igneous province activity / S.V. Khromykh, P.D. Kotler, A.V. Kulikova, D.V. Semenova, K.R. Minnebaev, B.I. Gareev, G.A. Batalin, T.N. Antsiferova, E.A. Il'icheva, A.S. Volosov // Minerals. – 2022. – Vol. 12. – 1101. DOI: 10.3390/min12091101.
7. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // Journal of Geochemical Exploration. – 2012. – Vol. 112. – P. 1–20. DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.09.009.
8. Burke E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. – 2001. – Vol. 55. – P. 139–158. DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8.
9. Князев Ю.Г., Князева О.Ю. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XXIII. – М.: МФ ВСЕГЕИ, 2008.
10. Монтин С.А., Левина Н.Б., Батрак И.Е. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1:200000. Издание второе. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XXIX. – М.: МФ ВСЕГЕИ, 2015.
11. Zane A., Weiss Z. A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data // Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali. – 1998. – Vol. 9. – P. 51–56. DOI: 10.1007/BF02904455.
12. Wiewióra A., Weiss Z. Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group // Clay Minerals. – 1990. – Vol. 25 (1). – P. 83–92. DOI: 10.1180/claymin.1990.025.1.09.
13. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions / F. Bourdelle, T. Parra, C. Chopin, O. Beyssac // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2013. – Vol. 165. – P. 723–735. DOI: 10.1007/s00410-012-0832-7012-0832-7.
14. Bourdelle F., Cathelineau M. Low-temperature chlorite geothermometry: a graphical representation based on a T–R2+–Si diagram // European Journal of Mineralogy. – 2015. – Vol. 27 (5). – P. 617–626. DOI: 10.1127/ejm/2015/0027-2467.
15. Boynton W.V. Cosmochemistry of Rare Earth Elements: meteorite studies // Rare Earth Element Geochemistry / Ed. by P. Henderson. – New York; Elsevier, 1984. – P. 63–114. DOI: 10.1016/B978-0-444-42148-7.50008-3.
16. Taylor S.R., McLennan S.M. The continental crust: its composition and evolution. – Oxford, UK; Blackwell, 1985. – 349 p. DOI: 10.1002/gj.3350210116.
17. Zheng Y.-F. On the theoretical calculations of O isotope fractionation factors for carbonate–water systems // Geochemical Journal. – 2011. – Vol. 45. – P. 341–354. DOI: 10.2343/geochemj.1.0125.
18. Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite–carbon dioxide–water // The Journal of Physical Chemistry. – 1968. – Vol. 72 (3). – P. 800–808. DOI: 10.1021/j100849a008.
19. Rare Earth Elements geochemistry and C–O isotope characteristics of hydrothermal calcites: implications for fluid–rock reaction and ore-forming processes in the Phapon Gold Deposit, NW Laos / L. Guo, L. Hou, S. Liu, F. Nie // Minerals. – 2018. – Vol. 8 (10). – 438. DOI: 10.3390/min8100438.
20. Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu–Au ore deposits by magmatic fluids / L. D. Meinert, J. W. Hedenquist, H. Satoh, Y. Matsuhisa // Economic Geology. – 2003. – Vol. 98 (1). – P. 147–156. DOI: 10.2113/gsecongeo.98.1.147.
21. Mineral and stable isotope compositions, phase equilibria and 40Ar – 39Ar geochronology from the iron skarn deposit in Sangan, Northeastern Iran / F. Sepidbar, H. Mirnejad, J.-W. Li, C. Ma // Ore Geology Reviews. – 2017. – Vol. 91. – P. 660–681. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.08.029.

22. Редкоземельные фторкарбонаты в породах Сафьяновского медно-цинково-колчеданного месторождения (Средний Урал) / Е.И. Сорока, М.Е. Притчин, Л.В. Леонова, В.А. Булатов // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. – 2023. – Т. 508. – № 1. – С. 50–57. DOI: 10.31857/S2686739722600552.
23. Taylor H.P. Jr. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 3rd ed. / Ed. by H.L. Barnes. – New York: John Wiley & Sons, 1997. – P. 229–302.
24. Clay minerals control rare earth elements (REE) fractionation in Brazilian mangrove soils / G.R.P. Andrade, J. Cuadros, J.M.P. Barbosa, P. Vidal-Torrado // *CATENA*. – 2022. – Vol. 209 (2). – 105855. DOI: 10.1016/j.catena.2021.105855.

Информация об авторах

Евгений Игоревич Михеев, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3; mikheev@igm.nsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8221-9353>

Ильдар Рашитович Рахимов, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Россия, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2; rigel92@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0020-6634>

Елена Олеговна Шапаренко, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3; shaparenko@igm.nsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6421-433X>

Елена Индустровна Сорока, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Россия, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15; soroka@igg.uran.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1360-6274>

Поступила в редакцию: 22.02.2024

Поступила после рецензирования: 12.03.2024

Принята к публикации: 28.11.2024

REFERENCES

1. Salikhov D.N., Kholodnov V.V., Puchkov V.N., Rakhimov I.R. *The Magnitogorsk Zone of the South Urals in the Late Paleozoic: magmatism, fluid regime, metallogeny, and geodynamics*. Moscow, Nauka Publ., 2019. 392 p. (In Russ.)
2. Samigullin A.A., Rakhimov I.R. Mineralogy and geochemistry of the Aushkul, Kamatal and Shartym granite massifs (Balbuk complex, Southern Urals). *Geologicheskii vestnik*, 2023, no. 3, pp. 74–86. (In Russ.) DOI: 10.31084/2619-0087/2023-3-7.
3. Balaran V. Rare Earth Element deposits: sources, and exploration strategies. *Journal of the Geological Society of India*, 2022, vol. 98, pp. 1210–1216. DOI: 10.1007/s12594-022-2154-3.
4. Trunilina V.A., Prokopiev A.V. Petrology of granites of the Tommot Rare-Earth ore field (Verkhoyansk–Kolyma Orogenic Belt). *Minerals*, 2022, vol. 12, 1347. DOI: 10.3390/min12111347.
5. Kovalev S.G., Kovalev S.S., Sharipova A.A. First data on rare earth mineralization in acid rock varieties of the Shatak complex (Southern Urals). *LITHOSPHERE (Russia)*, 2023, vol. 23 (5), pp. 910–929. (In Russ.) DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-5-910-929.
6. Khromykh S.V., Kotler P.D., Kulikova A.V., Semenova D.V., Minnebaev K.R., Gareev B.I., Batalin G.A., Antsiferova T.N., Il'icheva E.A., Volosov A.S. Early Triassic monzonite–granite series in Eastern Kazakhstan as a reflection of Siberian large igneous province activity. *Minerals*, 2022, vol. 12, 1101. DOI: 10.3390/min12091101.
7. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, vol. 112, pp. 1–20. DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.09.009.
8. Burke E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 2001, vol. 55, pp. 139–158. DOI: 10.1016/S0024-4937(00)00043-8.
9. Knyazev Yu.G., Knyazeva O.Yu. *State geological map of the Russian Federation. Scale 1:200,000. Second edition. South Ural series. Sheet N-40-XXIII*. Moscow, Moscow Branch of VSEGEI Publ., 2008. (In Russ.)
10. Montin S.A., Levina N.B., Batrak I.E. *State geological map of the Russian Federation. Scale 1:200,000. Second edition. South Ural series. Sheet N-40-XXIX*. Moscow, Moscow Branch of VSEGEI, 2015. (In Russ.)
11. Zane A., Weiss Z. A procedure for classifying rock-forming chlorites based on microprobe data. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 1998, vol. 9, pp. 51–56. DOI: 10.1007/BF02904455.
12. Wiewióra A., Weiss Z. Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. *Clay Minerals*, 1990, vol. 25 (1), pp. 83–92. DOI: 10.1180/claymin.1990.025.1.09.
13. Bourdelle F., Parra T., Chopin C., Beyssac O. A new chlorite geothermometer for diagenetic to low-grade metamorphic conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2013, vol. 165, pp. 723–735. DOI: 10.1007/s00410-012-0832-7.
14. Bourdelle F., Cathelineau M. Low-temperature chlorite geothermometry: a graphical representation based on a T–R²⁺–Si diagram. *European Journal of Mineralogy*, 2015, vol. 27 (5), pp. 617–626. DOI: 10.1127/ejm/2015/0027-2467.
15. Boynton W.V. Cosmochemistry of Rare Earth Elements: meteorite studies. *Rare Earth Element Geochemistry*. Ed. by P. Henderson. New York, Elsevier, 1984. pp. 63–114. DOI: 10.1016/B978-0-444-42148-7.50008-3.
16. Taylor S.R., McLennan S.M. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford, UK, Blackwell, 1985. 349 p. DOI: 10.1002/gj.3350210116.

17. Zheng Y.-F. On the theoretical calculations of O isotope fractionation factors for carbonate-water systems. *Geochemical Journal*, 2011, vol. 45, pp. 341–354. DOI: 10.2343/geochemj.1.0125.
18. Bottinga Y. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, vol. 72 (3), pp. 800–808. DOI: 10.1021/j100849a008.
19. Guo L., Hou L., Liu S., Nie F. Rare Earth Elements geochemistry and C–O isotope characteristics of hydrothermal calcites: implications for fluid-rock reaction and ore-forming processes in the Phapon gold deposit, NW Laos. *Minerals*, 2018, vol. 8, 438. DOI: 10.3390/min8100438.
20. Meinert L.D., Hedenquist J.W., Satoh H., Matsuhisa Y. Formation of anhydrous and hydrous skarn in Cu-Au ore deposits by magmatic fluids. *Economic Geology*, 2003, vol. 98 (1), pp. 147–156. DOI: 10.2113/gsecongeo.98.1.147.
21. Sepidbar F., Mirnejad H., Li J.-W., Ma C. Mineral and stable isotope compositions, phase equilibria and ^{40}Ar – ^{39}Ar geochronology from the iron skarn deposit in Sangan, Northeastern Iran. *Ore Geology Reviews*, 2017, vol. 91, pp. 660–681. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.08.029.
22. Soroka E.I., Pritchkin M.E., Leonova L.V., Bulatov V.A. Rare earth fluorocarbonates in rocks of the Safyanovsky copper-zinc-pyrite deposit (Middle Urals). *Doklady Rossiyskoy akademii nauk. Nauki o Zemle*, 2023, vol. 508, no. 1, pp. 50–57. (In Russ.) DOI: 10.31857/S2686739722600552.
23. Taylor H.P. Jr. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 3rd ed. Ed. by H.L. Barnes. New York, John Wiley & Sons, 1997. pp. 229–302.
24. Andrade G.R.P., Cuadros J., Barbosa J.M.P., Vidal-Torrado P. Clay minerals control rare earth elements (REE) fractionation in Brazilian mangrove soils. *CATENA*, 2022, vol. 209, 105855. DOI: 10.1016/j.catena.2021.105855.

Information about the authors

Evgeny I. Mikheev, Cand. Sc., Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; mikheev@igm.nsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8221-9353>

Ildar R. Rakhimov, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Geology – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 16/2, Karl Marx street, Ufa, 450077, Russian Federation; rigel92@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-0020-6634>

Elena O. Shaparenko, Cand. Sc., Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation; shaparenko@igm.nsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-6421-433X>

Elena I. Soroka, Cand. Sc., Senior Researcher, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 15, Akademik Vonsovsky street, Ekaterinburg, 620110, Russian Federation; soroka@igg.uran.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1360-6274>

Received: 22.02.2024

Revised: 12.03.2024

Accepted: 28.11.2024