

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 553.684 (571.54)

КАРБОНАТЫ И ИСТОЧНИКИ ФЛЮИДОВ РУД И МЕТАСОМАТИТОВ  
ЕРМАКОВСКОГО ФЛЮОРИТ-БЕРТРАНДИТ-ФЕНАКИТОВОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ (*Западное Забайкалье*)

Г.С. Рипп, И.А. Избродин, А.Г. Дорошкевич, М.О. Рампилов,  
Е.И. Ласточкин, В.Ф. Посохов

*Геологический институт СО РАН, 670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а, Россия*

Представлены результаты изотопно-геохимического изучения Ермаковского фтор-бериллиевого месторождения. В ней приведены данные по изотопному составу кислорода и углерода в доломитовых и кальцитовых мраморах, карбонатах, сопровождающих скарны, начальных и поздних стадий рудообразования и пострудных парагенезисов. Для оценки источников флюидов, участвовавших в рудообразовании, рассчитан состав кислорода в воде, а в гидроксилсодержащих минералах определен изотопный состав водорода. Проанализированы флогопит из мраморизованных доломитов, везувиан и амфибол из скарнов, эвидимит и бертрандит из рудных парагенезисов, бавенит, образовавшийся на пострудном этапе.

Большинство минералов рудного этапа деплетированы тяжелым кислородом. Значения  $\delta^{18}\text{O}$  в них ниже 5—6 ‰ (SMOW). Карбонаты, образовавшиеся на начальном этапе (доломит, бастнезит), изотопно тяжелее (1.3—4.9 ‰) позднее выделившегося кальцита (+2.0...–3.7 ‰). Величины  $\delta^{18}\text{O}$  воды равновесной как с карбонатными, так и силикатными минералами (–4...–14 ‰) свидетельствует об участии вод метеорного источника в минералообразовании.

На начальном этапе формирования скарнов участвовал флюид магматического источника (+6...+9 ‰), а на завершающем — метеорный (–1...–9 ‰). Участие метеорных вод в образовании руд и скарнов подтверждается деплетированностью изотопного состава водорода конституционной воды в минералах (–159...–192 ‰  $\delta\text{D}$ ).

*Фтор-бериллиевые руды, скарны, изотопный состав кислорода и водорода, Западное Забайкалье.*

CARBONATES AND SOURCES OF FLUIDS IN ORES AND METASOMATITES  
OF THE ERMAKOVKA FLUORITE–BERTRANDITE–PHENACITE DEPOSIT  
(*western Transbaikalia*)

G.S. Ripp, I.A. Izbrodin, A.G. Doroshkevich, M.O. Rampilov, E.I. Lastochkin, and V.F. Posokhov

We present results of isotope-geochemical study of the Ermakovka F–Be deposit, including data on the oxygen and carbon isotope compositions in dolomite and calcite marbles and in carbonates accompanying skarns, of early and late stages of ore formation and of post-ore parageneses. To elucidate the sources of fluids participated in the ore formation, we calculated the oxygen isotope composition in water and the hydrogen isotope composition in hydroxyl-containing minerals. Phlogopite in marbleized dolomites, vesuvianite and amphibole in skarns, eudidimite and bertrandite in ore parageneses, and bavenite formed during post-ore processes are analyzed.

Most of the ore-stage minerals are depleted in heavy oxygen. Their  $\delta^{18}\text{O}$  values are lower than 5–6 ‰ (SMOW). Oxygen in carbonate minerals of the initial stage (dolomite and bastnaesite) is heavier (1.3–4.9 ‰) than that in calcite (+2.0 to –3.7 ‰). The  $\delta^{18}\text{O}$  values of water in equilibrium both with carbonate and with silicate minerals (–4 to –14 ‰) suggest the contribution of meteoric water to the mineral formation.

A magmatic fluid ( $\delta^{18}\text{O}$  from +6 to +9 ‰) participated in the skarn formation at the initial stage, and a meteoric fluid, ( $\delta^{18}\text{O}$  from –1 to –9 ‰) at the final stage. A meteoric source is confirmed by the depleted hydrogen isotope composition in combined water in minerals ( $\delta\text{D}$  from –119 to –192 ‰).

*F–Be ores, skarns, oxygen and hydrogen isotope compositions, western Transbaikalia*

## ВВЕДЕНИЕ

К числу ключевых проблем генезиса месторождений относится установление источников их вещества. Хотя для многих эндогенных месторождений они в целом определены, важным представляется установить их соотношения в процессе формирования рудно-магматических систем. Так, например, для проявлений литофильных элементов (Mo, W, Be, Ta), имеющих коровый источник, известны случаи присутствия компонентов мантийного происхождения. Они характеризуются высокими содержаниями фтора, калия и сульфидной серы, со значениями  $\delta^{34}\text{S}$ , близкими к мантийной метке. К этой группе относятся некоторые молибденовые и молибден-вольфрамовые месторождения Забайкалья, Казахстана [Рипп, 1984], позднемезозойские флюоритовые месторождения Центрально-Азиатской флюоритоносной провинции [Булнаев, 1976] и флюорит-бертрандит-фенакитовой формации Западно-Забайкальской бериллиеносной провинции (Ермаковское, Ауник, Амандак).

Ермаковское месторождение относится к наиболее типичному представителю флюорит-бертрандит-фенакитовой формации. На фоне ранее проведенных детальных геологических, петрографических, минералогических и геохронологических исследований остались неизученными проблемы источников его вещества и флюидов.

Главным инструментом для решения этой проблемы послужил анализ изотопных составов кислорода, углерода и водорода. Ранее на этом месторождении был проведен небольшой объем таких исследований [Рипп, 1984, 1995; Лыхин, 2011; Рипп и др., 2013; Лыхин, Ярмлюк, 2015].

К настоящему времени в отношении источников вещества предложено две модели. Одна из них [Куприянова, Шпанов, 2011] предполагает выплавку кислых магматитов и экстракцию бериллия из коровых пород под влиянием глубинных флюидов. По другой модели [Лыхин и др., 2001, 2010; Лыхин, Ярмлюк, 2015], исходя из геохимических данных и близости возрастов кислых пород, даек базитов и руд, объединенных в рудно-магматическую систему, предполагается мантийный источник этих образований, в разной степени контаминированных коровым компонентом.

Исследования включали также оценку роли известняков в образовании бериллиевых руд. Это связано с тем, что в ряде работ постулируется тезис о контроле оруденения карбонатными породами и образовании руд в результате метасоматического замещения последних [Новикова и др., 1994; Куприянова, Шпанов, 2011], в других [Лыхин и др., 2001] — фтор-бериллиевые руды не являются продуктом взаимодействия гидротерм с вмещающими карбонатными породами, а выполняют тектонические нарушения.

Оценка источников флюидной фазы, участвовавшей в рудообразовании, решалась расчетами изотопного состава кислорода воды, равновесной с минералами, и анализом изотопного состава водорода в конституционной воде минералов. Изотопный состав водорода был определен в везувиане, амфиболе из скарнов, эвидимите, бертрандите, амфиболе гидротермалитов ранней и бавените поздней стадий рудообразования, флогопите из участков декарбонатизации мраморов.

Хорошая обнаженность месторождения и материал, полученный авторами в период эксплуатационных работ, позволили подобрать коллекцию, охватывающую большую часть геологических образований. Изучены были вмещающие кальцитовые и доломитовые мраморы, кристаллические сланцы, скарны, калишпатиты, минералы рудных стадий, пострудные карбонатные прожилки и жилы на площадях I, II, V, XII, XVII, XVIII и XIX рудных зон. Часть проб была отобрана из отвалов балансовых и забалансовых руд.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изотопные составы O, C в карбонатах и кислорода в силикатах определены в Геологическом институте СО РАН В.Ф. Посоховым. Карбонаты разлагались ортофосфорной кислотой с использованием опции «Gas Bench» при температуре 60—70 °C в течение 2—4 ч. Все измерения проведены на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 в режиме постоянного потока гелия. Величины  $\delta^{13}\text{C}$  (PDB) и  $\delta^{18}\text{O}$  (SMOW) определены с погрешностью  $\pm 0.05$  и  $\pm 0.1$  ‰ ( $1\sigma$ ) соответственно.

Технология анализа силикатных минералов описана в работе [Игнатъев, Веливецкая, 2005]. Контроль анализов проведен по международным (NBS-28, NBS-30) и лабораторным стандартам, воспроизводимость составляла  $\pm 0.1$ — $0.3$  ‰ при 95 %-м доверительном уровне.

Анализы водорода в минералах, содержащих гидроксильную группу, выполнены в ЦКП ДВГИ ДВО РАН по методу [Vennemann, O'Neil, 1993]. Выделение воды из минералов проведено в кварцевом реакторе, разогретом до 1250 °C с помощью спирального нагревателя, и методом разложения выделившейся воды на металлическом хrome (< 100 меш.) при 950 °C в вакуумных условиях. Для удаления сорбционной воды анализируемые образцы весом 40—100 мг были предварительно прогреты в вакууме при 200 °C. Измерения изотопного состава водорода проведены на масс-спектрометре MAT 253 с использованием двойной системы напуска. Измерения выполнены относительно лабораторного стандар-

та, калиброванного по международному стандарту NBS-30, результаты измерений нормализованы по международным стандартам VSMOW, SLAP, GISP. Воспроизводимость результатов анализов  $\delta D$  ( $1\sigma$ ) образцов составляла 1.5 ‰.

Изотопный состав кислорода во флюидах оценен с помощью программы расчетов изотопных равновесий [Beaudoin, Therrien, 2009] в соответствии с коэффициентами равновесного фракционирования для каждого минерала [Wenner, Taylor, 1971; Zheng, Simon, 1991; Zheng, 1991, 1993a,b, 1996, 1999], с использованием температур, полученных при термобарогеохимических исследованиях.

Изотопный состав кислорода воды из газожидких включений во флюорите определен методом лазерной абляции при плавлении больших навесок с крупностью зерен около 0.3 мм. Для удаления воды в трещинах предварительно флюорит был выдержан в атмосфере  $BrF_5$ .

Состав минералов определен на модернизированном рентгеновском микроанализаторе MAP-3 (аналитик С.В. Канакин, Геологический институт СО РАН). Съемки проводились при 15—20 кВ, ускоряющем напряжении тока зонда от 20 до 40 нА, времени измерения 20 с и диаметре зонда 2—3 мкм. С целью получения более достоверных результатов, как правило, анализ проводился в нескольких точках. Микроструктурные особенности, взаимоотношения и однородность состава минералов изучались на электронном микроскопе LEO-1430 с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy-300 (аналитик Е.А. Хромова, Геологический институт СО РАН).

### КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ермаковское месторождение является наиболее крупным объектом Западно-Забайкальской бериллиеносной провинции, выделенной сотрудниками ВИМСа [Куприянова и др., 1996]. Ему посвящены многочисленные публикации этого коллектива [Гинзбург и др., 1969; Генетические..., 1975; Закономерности..., 1977; Новикова и др., 1994; Куприянова и др., 2009, 2011], в которых дана детальная информация по минералогии и петрографии пород и руд, рассматриваются проблемы генезиса месторождения. Результаты геохронологического изучения пород, распространенных на площади месторождения и прилегающей к ней территории, приведены в публикациях сотрудников ИГЕМа РАН [Лыхин и др., 2001, 2010; Лыхин, Ярмолюк, 2015]. В них даны также сведения о геохимических особенностях пород, участвующих в строении месторождения. Проблемы генезиса руд, связи их с гранитами на основании термобарогеохимических исследований рассмотрены в работах [Дамдинова, Рейф, 2004; Рейф, 2008; и др.]. Результаты термобарогеохимических исследований приведены также в публикациях [Архипчук и др., 1968; Косалс и др., 1973; Швадус, 1979].

Месторождение локализовано в пределах останца метаморфизованных терригенно-карбонатных пород, расположенного среди гранитов позднепалеозойского возраста. Оно находится в бортовой части раннемезозойской внутриплитной рифтогенной впадины, выполненной осадочно-вулканогенными отложениями, и связывается с щелочно-гранитным магматизмом.

Останец сложен кристаллическими полевошпат-биотит-кварцевыми сланцами, песчаниками, известняками и доломитами. Карбонатные породы подверглись метаморфической перекристаллизации, участками известково-кремнистой декарбонатизации, сопровождавшейся образованием флогопита, тремолита, форстерита, серпентина. На площади распространены многочисленные дайки гранитов и щелочных сиенитов (рис. 1).

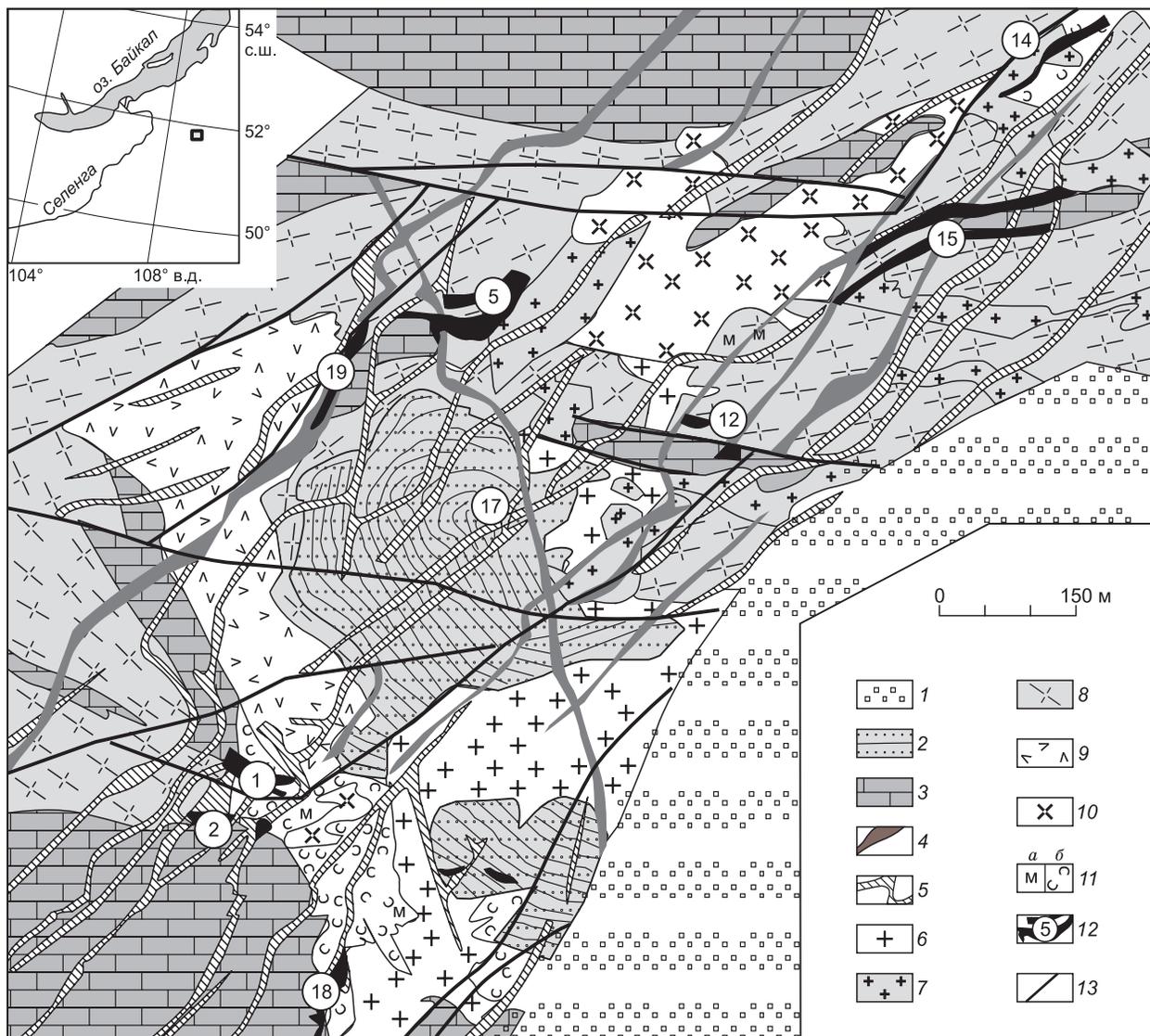
Габбро-диориты имеют возраст 332 млн лет, граниты массива Шток, щелочные сиениты и связываемые с ними фтор-бериллиевые руды сформировались в интервале 224—226 млн лет, лейкограниты за пределами останца — 316 млн лет, по [Лыхин и др., 2001, 2010].

Большая часть даек, среди которых диагностированы щелочные сиениты, сиенит-диоритовые и диоритовые порфириды, являются дорудными и образовались до внедрения гранитов массива Шток и щелочных сиенитов.

В пределах месторождения широко проявлены процессы скарнирования, калишпатизации, флюоритизации, карбонатизации, пиритизации. Их продукты распространены весьма неравномерно, слагая жилообразные, гнездообразные и неправильной формы тела.

Скарны встречаются среди карбонатных и силикатных пород. В большинстве своем они сложены везувианом, гроссуляром-андрадитом, диопсидом с подчиненными количествами эпидота, скаполита, гематита, волластонита. В аподолмитовых метасоматитах повышена роль форстерита, флогопита. В завершающую стадию образования скарнов выделился кальцит. Он слагает вкрапленность, гнезда и прожилки, деплетирован примесными элементами (табл. 1). В парагенезисе с кальцитом встречаются гематит, хлорит, амфибол.

Флюорит-берtrandит-фенакитовые руды представлены телами массивного сложения, прожилками, жилами, участками брекчий, сцементированных полиминеральным агрегатом. Они обычно сгруппированы в серии субпараллельных тел мощностью от десятков сантиметров до первых десятков ме-



**Рис. 1. Геологическое строение Ермаковского флюорит-берtrandит-фенакитового месторождения (по В.И. Гальченко).**

1 — меловые отложения: конгломераты, гравелиты, песчаники; 2, 3 — верхнепротерозойские отложения: 2 — метаморфизованные песчаники с прослоями известняков и сланцев, 3 — доломиты и известняки; 4 — дайки фельзит-порфиров и сиенит-порфиров; 5 — дайки порфиров: сиенит-диоритовых и диоритовых; 6 — лейкократовые субщелочные граниты, кварцевые сиениты; 7 — мелкозернистые лейкократовые граниты; 8 — граниты, гранодиориты; 9 — габбро и габбро-диориты; 10 — сиениты; 11 — а) микроклиниты, б) везувиан-гранат-диопсидовые скарны; 12 — рудные зоны (I, II, V, XII, XV—XIX); 13 — тектонические нарушения.

тров. Всего на месторождении выделено девять основных рудных тел. Протяженность их по простиранию достигает первых сотен, а по падению от десятков до сотен метров.

Рудные тела сложены на 45—70 % флюоритом. Главными рудными минералами в них являются фенакит и берtrandит, а в XVIII зоне — также эвидимит. Роль других бериллиевых минералов (миларит, бавенит, гельвин, лейкофан, мелинофан) невелика. Большая часть из них выделились на поздней стадии. Бериллиевые минералы слагают вкрапленность, мелкие гнезда в интерстициях флюоритовой матрицы, округлые стяжения, сферокристаллы.

Обычными минералами руд являются калиевый полевой шпат, апатит, пирит, карбонаты. На долю карбонатов приходится до 3—10 %. В массивных рудах они слагают вкрапленность, гнездообразные выделения, а в прожилках — полосовидные агрегаты. Карбонатные минералы, образованные на разных стадиях, различаются уровнем содержания магния, железа и марганца (см. табл. 1). К числу ранних относятся доломит и фторкарбонаты редкоземельных элементов. Среди последних обычны бастанезит, в

Таблица 1. Химические составы карбонатных минералов Ермаковского месторождения

Порода	Минерал	n	Содержание от — до/среднее		
			FeO	MnO	MgO
Доломитовый мрамор	Доломит	8	$\frac{0-0.63}{0.25}$	$\frac{0-0}{0}$	26.38—31.08
Кальцитовый мрамор	Кальцит	26	$\frac{0-0.32}{0}$	$\frac{0-0.07}{0}$	$\frac{0-2.47}{0.70}$
Скарны	»	12	$\frac{0-0.32}{0}$	$\frac{0-0.39}{0}$	$\frac{0-0.16}{0}$
Флюорит-берtrandит-фенакитовая руда	Доломит-I (ранняя стадия)	28	$\frac{0.31-6.27}{3.07}$	$\frac{0.34-4.62}{1.94}$	$\frac{14.03-19.98}{17.21}$
	Доломит-II	24	$\frac{2.42-7.89}{4.65}$	$\frac{6.29-21.05}{13.16}$	$\frac{6.25-14.785}{10.49}$
	Кальцит (поздняя стадия)	35	$\frac{0.3-1.76}{0.58}$	$\frac{0.62-5.21}{2.58}$	$\frac{0.3-1.52}{0.44}$
Жилы пострудной стадии	Кальцит	8	$\frac{0-0.96}{0.54}$	$\frac{0.26-1.07}{0.56}$	$\frac{0-0.35}{0}$

Примечание. Анализы выполнены на микрозонде MAP-3. Порог обнаружения элементов 0.1—0.15 мас. %. В случае менее 30 % значимых значений в выборке среднее принято за 0. n — количество анализов.

разной степени замещенный паризитом и синхизитом. Позднее образовался кальцит, обогащенный родохрозитовым (до 4—5 мас. % MnO) и сидеритовым (до 1.7 мас. % FeO) миналами.

В пострудный этап образовались прожилки и жилы крупнозернистого кальцита. В большинстве случаев они безрудные или несут убогую вкрапленность флюорита. В некоторых жилах присутствуют миларит, бавенит, эгирин, хлорит. Часть прожилков содержит сульфиды (пирит, сфалерит, галенит, молибденит), кварц, хлорит.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗОТОПНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Значения изотопных составов кислорода и углерода (табл. 2) группируются в пять кластеров. Один из них объединяет кальцитовые и доломитовые мраморы, величины  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  которых фиксируются вдоль тренда трансформации осадочных морских карбонатных пород (рис. 2). Они характеризуются повышенной дисперсией составов, заметно обогащены легкими кислородом и углеродом. Величины  $\delta^{18}\text{O}$  в них варьируют от 22.1 до 9.0 ‰, а  $\delta^{13}\text{C}$  от 0.6 до -4.4 ‰.

В кальцитах скарнового этапа изотопные составы кислорода и углерода дистанцированы от карбонатов рудных парагенезисов. Поле их значений контактирует с таковыми в измененных мраморах и находится частично в контурах магматического источника, соприкасается с полем пострудных кальцитовых жил (см. рис. 2). Водород гидроксильной воды в везувиане ( $\delta\text{D} = -159.6$  и  $-192.2$  ‰) и амфиболе ( $\delta\text{D} = -176.5$  ‰) деплетирован тяжелым изотопом (табл. 3). Расчетный состав кислорода в воде, равновесной с кальцитом, обогащен легким изотопом ( $-5 \dots -10$  ‰  $\delta^{18}\text{O}$ ).

В карбонатах рудного этапа значения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  дистанцированы как от мраморов, так и кальцитов, ассоциирующих со скарнами. Они обогащены легким кислородом и сконцентрированы в двух полях (рис. 3). Одно из них включает доломит, бастнезит, второе — кальцит. Большая часть проб в последнем имеет отрицательные значения  $\delta^{18}\text{O}$ . Рассчитанный состав кислорода в воде, равновесной с карбонатами, резко обогащен легким изотопом. Степень облегчения

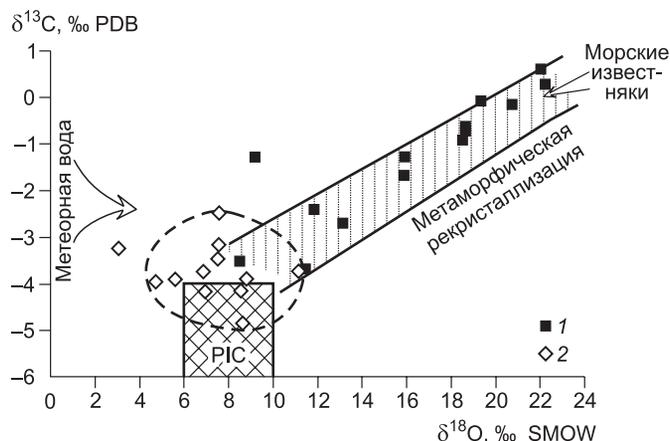


Рис. 2. Характер соотношений изотопных составов кислорода и углерода между мраморами (1) и кальцитами, связанными со скарнами (2).

PIC — поле составов мантийных карбонатных пород, по [Taylor et al., 1967].

Таблица 2. Изотопные составы кислорода и углерода в карбонатных минералах Ермаковского месторождения

Анализируемый материал	№ образца	№ рудной зоны	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ PDB	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ SMOW	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ SMOW, флюид
<b>Мраморы доломитовые, кальцитовые</b>					
Флогопитизированные, серпентинизированные, флюоритизированные, скарнированные	1/13	I	0.21	22.1	—
	01/13	I	-0.14	19.0	—
	2/13	I	-0.85	18.4	—
	2а/13	II	-1.75	15.6	—
	3/13	V	-0.27	20.5	—
	3а/13	V	-1.03	18.3	—
	399	XIX	-4.36	15.7	—
	399-1	XIX	-0.74	18.4	—
	9/13	Отвал	-2.82	12.9	—
	49/85	»	-2.57	11.6	—
	01/13	I	-1.4	9.0	—
	9/13	II	-2.82	12.9	—
	22/13	Отвал	-3.78	11.2	—
	E-15	V	0.50	21.8	—
<b>Кальцит из ассоциации со скарнами (<math>T = 200 \text{ }^\circ\text{C}</math>)</b>					
Везувиан-гранат- пироксеновые скарны, скарнированные породы	189	II	-2.55	7.4	-2.36
	E-26	II	-3.53	7.3	-2.48
	12/85	II	-3.95	8.6	-1.17
	16/85	II	-4.22	8.4	-1.39
	8/13	II	-3.24	7.4	-2.42
	22/13	I	-3.78	4.2	-5.62
	23/13	I	-3.96	5.5	-4.32
	24/13	Отвал	-3.78	6.8	-3.00
	27/13	I	-4.91	8.5	-1.35
	15/85	II	-3.32	2.9	-6.91
	4/13	XVIII	-4.24	6.8	-3.02
	24/13 (1)	Отвал	-3.60	7.3	-2.5
	24/13	»	-3.97	4.6	-5.2
	<b>Карбонаты рудных парагенезисов</b>				
<b>доломиты, бастнезит (<math>T = 250 \text{ }^\circ\text{C}</math>)</b>					
Массивные флюорит- бериллиевые руды	31/85	II	-2.20	4.9	-2.80
	33/85	I	-0.79	4.8	-2.88
	31/13	Отвал	-0.64	5.9	-1.77
	32/13	I	-1.36	3.4	-4.29
	28/13	Отвал	-1.51	4.1	-3.64
	28/13а	»	-1.30	3.8	-3.70
	20/13	I	-1.83	2.3	-5.44
	21/13	I	-1.2	2.5	-5.23
	E-19	Отвал	1.06	1.3	-6.41
	Ер-153	I	-1.04	3.8	-3.90
	E-25*	I	-1.0	3.3	-5.30
Бериллийсодержащие прожилки	29 (2)	II	-0.72	3.0	-4.68
	5/85	II	-1.73	1.6	-6.13
	14/13	II	-0.96	4.8	-2.92
<b>Кальциты (<math>T = 200 \text{ }^\circ\text{C}</math>)</b>					
Массивные флюорит- бериллиевые руды	54/85	I	-1.74	0.0	-9.78
	54а/85	I	-3.13	0.2	-9.59
	E-13	II	-0.16	-0.5	-10.26

Анализируемый материал	№ образца	№ рудной зоны	$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ PDB	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ SMOW	$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰}$ , флюид
Массивные флюорит-бериллиевые руды	E-14	I	-0.04	-0.8	-10.56
	E-15	I	-0.1	1.8	-7.99
	30/13	I	-1.59	-1.9	-11.71
	29/13	I	-2.19	-1.9	-11.74
	15/13	I	-0.23	1.4	-8.44
	401	XIX	-1.96	1.1	-8.72
	33/13	I	-0.82	-2.5	-12.33
	26/13	I	-1.94	0.6	-9.23
	13/13	I	-2.02	-4.4	-14.17
	E-15	I	-0.30	2.0	-7.80
Бериллийсодержащие прожилки	E-5	II	-1.23	-0.2	-10.02
	26/13	Отвал	-2.20	1.7	-8.10
	E-12(1)	»	0.10	-3.5	-13.30
	31/85	II	-2.2	4.9	-2.80
	E-29 (1)	II	-0.1	-3.7	-13.51
	E-12	II	-0.09	-0.9	-10.67
	E-23 (1)	II	-0.08	-1.0	-10.80
	E-23 (2)	II	-0.24	-0.2	-9.98
	E-23(3)	II	0.10	-0.1	-9.90
	E-23(4)	II	0.0	-2.1	-11.90
	E-27	I	-0.74	-2.4	-12.13
<b>Пострудные кальцитовые прожилки (<math>T = 150 \text{ }^\circ\text{C}</math>)</b>					
С миларитом, бавенитом	E-16	II	-2.32	3.4	-9.67
	E-18	XVII	-1.96	5.6	-7.54
	E-36	II	-4.18	5.2	-7.95
	E-2	II	-3.69	5.1	-7.96
С мелинофаном	25/13а	I	-4.10	5.0	-8.10
	25/13	I	-4.27	4.9	-8.16
С сульфидами	128/12	I	-3.70	3.3	-9.80
	21/13	I	-3.97	4.6	-8.50
Безрудные	E-28	Отвал	-3.98	6.1	-6.96
	21/85	»	-5.12	5.5	-7.65
	20/85	»	-4.52	5.8	-7.35
	15/22	»	-4.91	8.5	-4.65

Примечание. E-25\* — бастнезит.

изотопного состава возрастает от доломитов ( $-3 \dots -5 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}$ ) к более поздним кальцитам ( $-8 \dots -10 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}$ ).

Кальцит пострудной стадии относительно карбонатов рудного этапа больше обогащен легким углеродом (см. рис. 3). Кислород воды, равновесной с кальцитом, как и в случае с рудной стадией, обогащен легким изотопом ( $-3 \dots -5 \text{ ‰ } \delta^{18}\text{O}$ ).

Изотопный состав водорода изучен во флогопите из доломитового мрамора, везувиане и амфиболе из скарнов, эвдидимите, бертрандите, рибеките рудных парагенезисов и бавените, завершающей стадии образования бериллиевой минерализации (см. табл. 3). Их значения  $\delta\text{D}$  деплетированы тяжелым изотопом и концентрируются в двух полях. Одно из них включает флогопит мраморов, образовавшийся на этапе метаморфических преобразований, второе — минералы скарнового и рудного этапов отличающиеся наибольшей деплетированностью дейтерием.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Предлагаемое обсуждение включает анализ изотопного состава карбонатов и обоснование природы гидротермальных растворов на Ермаковском месторождении.

Таблица 3.

**Изотопные составы кислорода и водорода в минералах из кальцифиров, скарнов и фтор-бериллиевых руд**

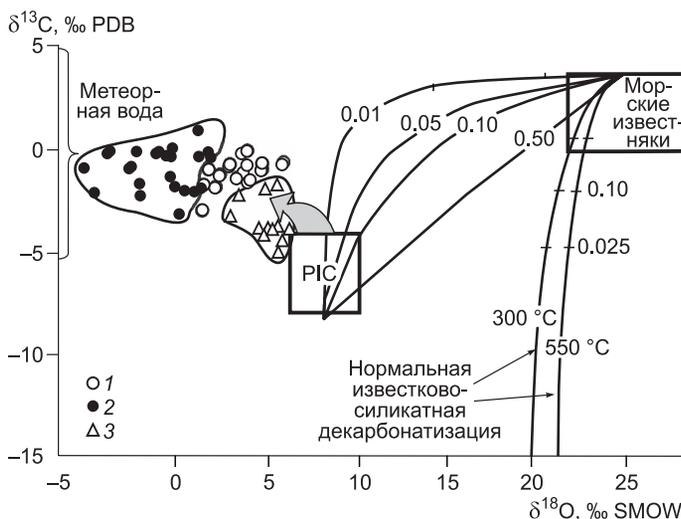
Участок	№ образца	Минерал	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW	$\delta\text{D}$ ‰ SMOW
Доломитовый мрамор	Ер-3а/13	Флогопит	15.9	-131.0
	Ер-4/13	»	17.4	-110.6
Везувиан-гранат-пироксеновые скарны	189/1	Везувиан	4.1	-159.6
	Ер-152	»	4.1	-192.2
	Ер-86/13	Тремолит	4.1	-176.5
Рудный этап	Ер 24 (1)	Эвдимит	5.3	-174.5
	Ер-143	»	2.5	-168.9
	1/14	»	7.0	-155.6
	Ер-33/13	Бертрандит	1.5	-130.8
	Ер-50	»	1.6	-118.9
	Ер-144	Рибекит	1.3	-158.3
Пострудный этап	Е-12	Бавенит	-2.2	-177.0
	Ер-147	»	-3.8	-161.8

**Вмещающие мраморы.** Изотопные составы кислорода и углерода в мраморах образуют тренд, направленный в сторону облегчения обоих элементов. Начало тренда фиксируется в интервале существенно более низких значений (21—22 ‰  $\delta^{18}\text{O}$ ), чем в неизмененных морских известняках (28—30 ‰). Обогащение легкими кислородом и углеродом неоднократно описано в литературе [Bowman, 1998; Baumgartner, Valley, 2001; и др.]. Оно связывается с метаморфической рекристаллизацией пород и приносом в них изотопно легких растворов [Bowman, 1998]. На Ермаковском месторождении водород гидроксильной воды во флогопите из мраморов (-101.0 и -110.6 ‰  $\delta\text{D}$ ), а также кислород воды, равновесной с этим минералом (18.1 и 19.6 ‰  $\delta^{18}\text{O}$ ), близки к значениям, характерным для метаморфогенных вод.

Облегчение связано также с процессами контактового воздействия рудных флюидов (рис. 4), высокотемпературного разложения карбонатов, сопровождающимися кинетическими эффектами разделения изотопов. В гетерогенность изотопного состава также внесли вклад более поздние неравномерно проявившиеся известково-кремнистая декарбонатизация, обусловившая образование флогопита, форстерита, серпентина, а также скарнирование, окварцевание.

**Скарны.** Поле изотопных составов кальцитов скарнового этапа примыкает к мраморам с наиболее легкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ . Оно дистанцировано от карбонатов рудных ассоциаций и расположено вблизи поля магматического источника (см. рис. 2). Как и в случае с известными месторождениями скарнов, кальциты относительно известняков деплетированы тяжелым кислородом. Считается, что такое истощение тяжелым кислородом слишком большое, чтобы быть результатом равновесных процессов декарбонатизации вмещающих карбонатных пород. Такие процессы, по [Valley, 1986], могут привести только к ограниченному (известково-силикатный предел) облегчению кислорода. Этот тренд для температур 300 и 550 °С показан на рис. 3. Поэтому высокая степень облегчения чаще интерпретируется как результат обмена с кислородом метеорных вод [Brown et al., 1985; Hall et al., 1988]. Это до-

казывается анализом источников скарнообразующих флюидов, приведенном в известных публикациях [Taylor, O'Neil, 1977;

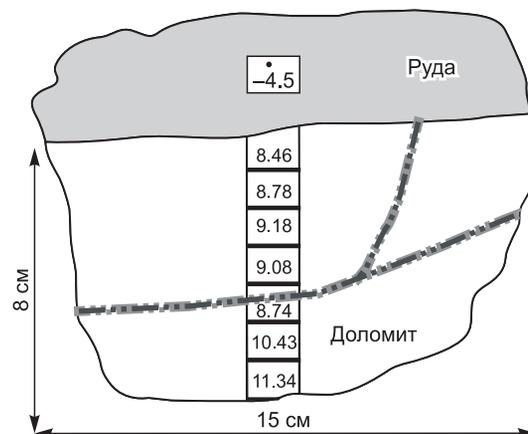


**Рис. 3. Положение изотопных составов кислорода и углерода в карбонатных минералах Ермаковского месторождения относительно трендов смешения мантийного и осадочного карбонатного источников, по [Bowman, 1998].**

1 — доломит, 2 — кальцит, 3 — пострудный кальцит. Цифры на параболах теоретических трендов смешения соответствуют содержанию  $\text{CO}_2$  в растворе, по [Taylor et al., 1967]. В правом углу диаграммы кривые известково-силикатной декарбонатизации в интервале температур 300—500 °С [Baumgartner, Valley, 2001].

**Рис. 4. Тренд изменения изотопного состава кислорода (‰, SMOW) в доломите на контакте с фторбериллиевой рудой.**

Значение (–4.5 ‰) в руде соответствует изотопному составу кислорода во флюиде, равновесном с доломитом. Доломит пересекается прожилками новообразованного карбоната.

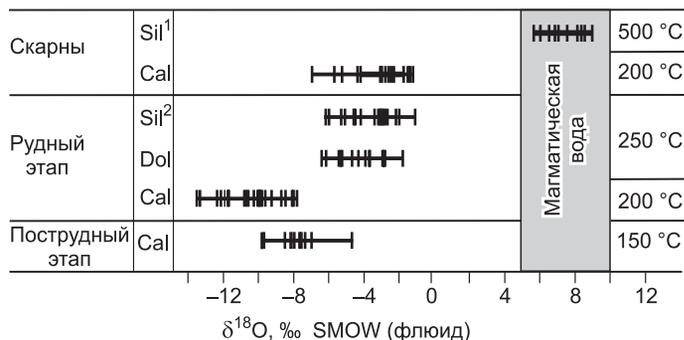


Brown et al., 1985; Valley, 1986; Bowman, 1998; Baumgartner, Valley, 2001; и др.]. Так, изотопным О-Н изучением минералов из скарнов [Taylor, O'Neil, 1977] были получены доказательства того, что на ранней стадии это были преимущественно магматические флюиды с последующим притоком метеорных вод, деплетированных дейтерием. При этом отмечается увеличение роли таких вод к завершающей стадии [Brown et al., 1985; Hall et al., 1988]. С рассмотренной моделью согласуются и результаты изотопных исследований на Ермаковском месторождении (рис. 5). Об этом свидетельствует деплетированность тяжелым водородом конституционной воды везувиана (–159.6 и –192.2 ‰), амфибола (–176.5 ‰ δD) и облегченность кислорода (–5...–10 ‰ δ<sup>18</sup>O) воды, равновесной с кальцитом.

**Рудный этап.** Составы кислорода и углерода карбонатов рудного этапа дистанцированы от мантийного источника и вмещающих карбонатных пород. На линиях смешения, соединяющих эти два резервуара (см. рис. 3), нет ни одного значения изотопных составов рудных карбонатов. Значения δ<sup>18</sup>O и δ<sup>13</sup>C их концентрируются в двух полях. Одно из них включает доломит, бастнезит, второе — кальцит. В обоих случаях кислород деплетирован тяжелым изотопом и нередко имеет отрицательные значения δ<sup>18</sup>O. Относительно поздних кальцитов доломит и бастнезит характеризуются более тяжелым составом кислорода при относительно постоянном углероде. При этом сколько-нибудь значимого изотопного различия между карбонатами руд, залегающих в мраморах и силикатных породах, не фиксируется. Рассчитанные значения δ<sup>18</sup>O воды, равновесной с карбонатными минералами, варьируют от –3 до –6.4 ‰ для доломитов и –9...–12 ‰ для кальцитов. Наиболее вероятной причиной появления легкого кислорода могло быть смешение вод мантийного и метеорного источников (см. рис. 3) с увеличением роли последнего на завершающей стадии. Свидетельством участия метеорного источника служит изотопный состав водорода гидроксильной воды в таких минералах рудной стадии как эвдимит (–174.5, –168.9 и –155.6 ‰ δD), бертрандит (–130.8 и –128.9 ‰ δD), рибекит (–158.3 ‰ δD).

**Пострудная стадия.** Поле изотопных составов кислорода и углерода кальцитов пострудной стадии дистанцировано от рудных ассоциаций и приближено к границам магматических карбонатов (см. рис. 3). Величины δ<sup>18</sup>O их варьируют в интервале +3...+6 ‰, обогащены легким углеродом (–3...–5 ‰ δ<sup>13</sup>C). Водород гидроксильной воды бавенита из таких жил (–161.8 и –177 ‰ δD) и кислород флюида, равновесного с кальцитом (от –3.4 до –6.1 ‰ δ<sup>18</sup>O), указывают на участие метеорных вод в процессе минералообразования.

**Оценка источников руд.** Относительно источников вещества руд и флюидов, участвовавших в формировании месторождения, могут быть предложены следующие модели. Одна из них базируется на присутствии во вмещающей толще осадочных карбонатных пород, определивших, по [Новикова и др., 1994; Куприянова, Шпанов, 2011], контроль оруденения. Предполагается, что известняки, замещаемые рудным парагенезисом, обусловили распад фторбериллатов щелочей (K<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> или Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>), освобождение бериллия и образование флюорита. По существу этот процесс должен был происходить по механизму декарбонатизации. Такой механизм предполагает наследование новообразованными минералами изотопных характеристик из замещаемых пород, как это фиксируется в кальцифирах (например [Бурце-



**Рис. 5. Изотопный состав кислорода флюидов, равновесных с минералами различных стадий формирования Ермаковского месторождения.**

Sil<sup>1</sup> — ассоциация силикатных минералов скарнов (везувиан, андрадит, волластонит, амфибол), Sil<sup>2</sup> — ассоциация минералов рудного этапа (калийный полевой шпат, кварц, апатит, рибекит, эгирин), Dol — доломит, Cal — кальцит.

ва и др., 2015]). Как видно на рис. 3, на Ермаковском месторождении ни одно значение изотопных составов карбонатных минералов не легло на линию смешения с известняками. Отсутствуют такие значения и в поле силикатно-карбонатной декарбонатизации.

По другой модели флюоритообразование происходило за счет кальция, содержащегося в растворах, например, в виде  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  или  $\text{CaSiF}_6$ . К числу аргументов в пользу этой модели может быть отнесено присутствие в газовой-жидких включениях минералов повышенных количеств углекислоты [Дамдинова, Рейф, 2004] и наличие рудных тел среди силикатных пород. Типичным примером этой модели служат многочисленные флюоритовые месторождения в Забайкалье и Монголии, распространенные среди силикатных пород. Присутствие гидрокарбонат-иона во включениях минералов из бериллиевых месторождений других регионов позволило высказать предположение [Беус, Диков, 1967] о переносе бериллия в составе карбонатных комплексов, а возможность совместного переноса фтора и кальция в сильноокислых растворах подтверждена экспериментальными исследованиями [Cadec, Malkovsky, 1965]. При наличии алюминия фтор сохранял способность удерживаться в растворах даже в том случае, если кальций присутствовал в количествах, превышающих растворимость его продуктов.

Третья модель предполагает извлечение из вмещающих известняков только кальция, необходимого для образования флюорита. Источником углекислоты и кислорода при этом послужила флюидная фаза. Такой механизм описан при обосновании генезиса апокарбонатных нефритов в Западном Забайкалье [Бурцева и др., 2015]. Он имел место при формировании нефритового месторождения Чунчен в Южной Корее [Yui, Kwon, 2002]. В этих случаях мраморы послужили источником только кальция и магния, вошедших в состав амфибола, в то время как кислород и кремнезем были привнесены водами метеорного источника. Величина  $\delta^{18}\text{O}$  в доломитовых мраморах была 26—28 ‰, а в новообразованных по ним нефритах (амфиболах) составляет –15...–18 ‰. Гидроксильная вода в амфиболах деплетирована дейтерием (–133...–178 ‰  $\delta\text{D}$ ). При этом выделившийся из доломита избыток кальция, утилизированный углекислотой, унаследовал кислород, характерный для мраморов ( $\delta^{18}\text{O}$  равно +22.3 ‰). Подтверждением рассматриваемой модели может служить легкий кислород (0.8 ‰  $\delta^{18}\text{O}$ ) в газовой-жидких включениях флюорита из руд Ермаковского месторождения, а также новообразованные карбонаты с изотопными характеристиками замещенных известняков.

**Источники флюидов.** К числу результатов проведенных исследований относится получение данных об участии метеорных вод в формировании фтор-бериллиевых руд. Это фиксируется высокой деплетированностью дейтерием конституционной воды силикатных минералов и изотопным составом кислорода вод, равновесных с карбонатами и силикатами (см. табл. 2 и рис. 5). Роль таких вод варьировала при формировании минеральных ассоциаций разных стадий. Примером вовлечения поверхностных вод в процесс рудообразования служит флюорит-берtrandитовое месторождение Спор Маунтин. По [Jonson, Ripley, 1998], состав водорода во флюиде, извлеченном из рудоносного риолита (от –120 до –135 ‰  $\delta\text{D}$ ), указывает на метеорное происхождение флюида. Участие метеорной воды при формировании этого месторождения обсуждается также в работах [Burt et al., 1981; Foley et al., 2010].

Масштабы участия флюидов других источников пока неясны. Исходя из высокой концентрации флюорита в рудах месторождения, можно предполагать поступление в область рудообразования значительных объемов магматических флюидов. При значениях –4 ‰  $\delta^{18}\text{O}$  воды, равновесной с доломитами и силикатными минералами рудной стадии, количественное соотношение ювенильного (+6 ‰) и метеорного (–20 ‰) компонентов, согласно  $\delta^{18}\text{O}_{\text{флюид}} = \frac{x\delta^{18}\text{O}_{\text{ювениль.}} + y\delta^{18}\text{O}_{\text{метеорн.}}}{2}$ , должно было составлять

2:1. На завершающей стадии при формировании кальцитов и  $\delta^{18}\text{O}$ , равном –10 ‰, количество метеорной воды во флюиде должно было быть еще больше.

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Состав кислорода и углерода в карбонатах фтор-бериллиевой минерализации дистанцирован от состава этих элементов в осадочных карбонатных породах. Последние могли быть источником только кальция, вошедшего в состав флюорита.

2. Изотопные составы водорода конституционной воды в минералах и расчетные составы кислорода во флюидах, равновесных с минералами, указывают на участие метеорных вод в формировании фтор-бериллиевых руд.

Работа выполнена при поддержке проектов РНФ (15-17-20036) и РФФИ (гранты 14-05-00180 и 15-45-04089 p\_сибирь\_a).

## ЛИТЕРАТУРА

- Архипчук Р.З., Кузьмин М.Я.** К характеристике природы минерализованных растворов флюорит-фенакит-берtrandитовой минерализации // Известия ЗФ ГО СССР, 1968, т. IV, вып. 1, с. 97—98.
- Беус А.А., Диков Ю.П.** Геохимия бериллия в процессах эндогенного минералообразования. М., Недра, 1967, 59 с.
- Булнаев К.Б.** Флюоритовые месторождения Забайкалья. Новосибирск, Наука, 1976, 128 с.
- Бурцева М.В., Рипп Г.С., Посохов В.Ф., Мурзинцева А.Е.** Нефриты Восточной Сибири: геохимические особенности и проблемы генезиса // Геология и геофизика, 2015, т. 56 (3), с. 516—527.
- Генетические** типы гидротермальных месторождений бериллия / Ред. А.И. Гинзбург. М., Недра, 1975, 248 с.
- Гинзбург А.И., Заболотная Н.П., Новикова М.И., Гальченко В.И.** Генетические особенности флюорит-фенакит-берtrandитового оруденения // Разведка и охрана недр, 1969, № 1, с. 3—10.
- Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г.** Особенности формирования разнотипной прожилковой бериллиевой минерализации на Ермаковском месторождении (Западное Забайкалье) // Геология и геофизика, 2004, т. 45 (8), с. 979—991.
- Дамдинова Л.Б., Рейф Ф.Г.** Происхождение кварц-флюоритовой залежи с низким содержанием бериллия на Ермаковском месторождении богатых F-Be руд // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (11), с. 1084—1097.
- Закономерности** формирования гидротермальных месторождений бериллия / Под ред. А.И. Гинзбурга и др. М., Недра, 1977, 230 с.
- Игнатъев А.В., Веливецкая Т.А.** Лазерная методика подготовки проб для анализа стабильных изотопов // Всероссийская конференция «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». М., 2005, ИС-1.
- Косале Я.А., Дмитриева А.Н., Архипчук Р.З., Гальченко В.И.** Последовательность и температурные условия формирования флюорит-фенакит-берtrandитового оруденения // Геология и геофизика, 1973 (4), с. 42—53.
- Кулешов В.Н.** Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов. М., Наука, 1986, 125 с. (Тр. Геол. ин-та РАН, вып. 405).
- Куприянова И.И., Шпанов Е.П.** Бериллиевые месторождения России. М., ГЕОС, 2011, 353 с.
- Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Новикова М.И., Журкова З.А.** Бериллий России: состояние, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы М., Геоинформарк, 1996, 40 с.
- Куприянова И.И., Шпанов Е.П., Гальченко В.И.** Ермаковское флюорит-бериллиевое месторождение (Западное Забайкалье, Россия). М., ВИМС, 2009, 301 с.
- Лыхин Д.А.** Рудоносный магматизм Западно-Забайкальской бериллиевой провинции: возраст, состав, источники (на примере Ермаковского, Оротского, Ауникского и Амандакского месторождений): Автореф. дис.... к.г.-м.н. М., 2011, 30 с.
- Лыхин Д.А., Ярмолюк В.В.** Западно-Забайкальская бериллиевая провинция: месторождения, рудоносный магматизм, источники вещества. М., ГЕОС, 2015, 256 с.
- Лыхин Д.А., Костицын Ю.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Ковач В.П., Рипп Г.С.** Рудоносный магматизм Ермаковского бериллиевого месторождения в Западном Забайкалье: возраст, источники магм и соотношение с оруденением // Геология рудных месторождений, 2001, т. 43, № 1, с. 52—70.
- Лыхин Д.А., Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Сальникова Е.Б., Котов А.Б., Анисимова И.В., Плоткина Ю.В.** Геохронология магматизма Ермаковского бериллиевого месторождения (Западное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений, 2010, т. 52, № 2, с. 126—152.
- Новикова М.И., Шпанов Е.П., Куприянова И.И.** Петрография Ермаковского бериллиевого месторождения, Западное Забайкалье // Петрология, 1994, т. 2, № 1, с. 114—127.
- Рейф Ф.Г.** Щелочные граниты и бериллиевое (фенакит-берtrandитовое) оруденение на примере Оротского и Ермаковского месторождений // Геохимия, 2008, № 3, с. 243—263.
- Рипп Г.С.** Геохимия эндогенного оруденения и критерии оруденения в складчатых областях. Новосибирск, Наука, 1984, 192 с.
- Рипп Г.С.** Ермаковское флюорит-фенакит-берtrandитовое месторождение. Месторождения Забайкалья. М., Геоинформмарк, 1995, т. 1, кн. 2, с. 125—129.
- Рипп Г.С., Избродин И.А., Дорошкевич А.Г., Ласточкин Е.И., Рампилов М.О.** Изотопный состав легких элементов Ермаковского флюорит-фенакит-берtrandитового месторождения (Западное Забайкалье) // XX симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова. М., Акварель, 2013, с. 295—298.

**Швадус М.И.** Петрология материнских гранитоидов фтор-редкометалльных месторождений Западного Забайкалья. Новосибирск, Наука, 1979, 72 с.

**Baumgartner L.P., Valley J.W.** Stable isotope transport and contact metamorphic fluid flow // *Rev. Miner. Geochem.*, 2001, v. 43, p. 415—467.

**Beaudoin G., Therrien P.** The updated web stable isotope fractionation calculator // *Handbook of stable isotope analytical techniques* / Ed. P.A. Groot. Amsterdam, Elsevier, 2009, p. 1120—1122.

**Bowman J.R.** Stable-isotope systematics // *Mineralized intrusion-related skarn systems* / Ed. D.R. Lentz. *Min. Assoc. Can. Short Course* 26, 1998, p. 99—145.

**Brown P.E., Bowman J.R., Kelly W.K.** Petrologic and stable isotope constraints on the source and evolution of skarn-forming fluids at Pine Creek, California // *Econ. Geol.*, 1985, v. 80, p. 72—95.

**Burt D.M., Sheridan M.F.** A model for the formation of uranium/lithophile element deposits in fluorine-rich volcanic rocks // *Uranium in volcanic and volcanoclastic rocks* / Eds. P.C. Goodell, A.C. Waters American Association of Petroleum Geologists, *Studies in Geology*, 1981, № 13, p. 99—109.

**Cadek J., Malkovsky M.** Contribution to the problems of transport of fluorine at low temperatures // *Symposium on problems of postmagmatic ore deposits*. Prague, House Czechosl. Acad. Sci., 1965, p. 407—412.

**Foley N.K., Hofstra A.H., Lindsey D.A., Seal R.R., II, Jaskula B., Piatak N.M.** Occurrence model for volcanogenic beryllium deposits // Chapter F of mineral deposit models for resource assessment. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-F, 2010, 43 p.

**Hall D.L., Cohen L.H., Schiffman P.** Hydrothermal alteration associated with the Iron Hat iron skarn deposit, eastern Mojave Desert, San Bernardino County, California // *Econ. Geol.*, 1988, v. 83, p. 568—587.

**Johnson T.M., Ripley E.M.** Hydrogen and oxygen isotopic systematics of beryllium mineralization, Spor Mountain. *Utah. Geol. Soc. Am. Abstr. Progr.*, 1998, v. 30, p. 127.

**Taylor B.E., O'Neil J.R.** Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada // *Contrib. Miner. Petrol.*, 1977, v. 63, № 1, p. 1—50.

**Taylor H.P., Frechen J., Degens E.T.** Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, West Germany and the Alno district, Sweden // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1967, v. 31, p. 407—430.

**Valley J.W.** Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks // *Rev. Miner.*, 1986, v. 16, p. 445—489.

**Vennemann T.W., O'Neil J.R.** A simple and inexpensive method of hydrogen isotope and water analyses of minerals and rocks based on zinc reagent // *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, 1993, v. 103, p. 227—234.

**Wenner D.B., Taylor H.P. Jr.** Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  fractionation between coexisting serpentine and magnetite // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1971, v. 32, p. 165—185.

**Yui T.-F., Kwon S.-T.** Origin of a dolomite-related jade deposit at Huncheon, Korea // *Econ. Geol.*, 2002, v. 97, p. 593—601.

**Zheng Y.-F.** Oxygen isotope fractionations involving apatites: Application to paleotemperature determination // *Chem. Geol.*, 1991, v. 127, p. 177—187.

**Zheng Y.-F.** Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993a, v. 57, p. 1079—1091.

**Zheng Y.-F.** Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1993b, v. 120, p. 247—263.

**Zheng Y.-F.** Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // *Geochem. J.*, 1999, v. 33, p. 109—126.

**Zheng Y.-F., Simon K.** Oxygen isotope fractionation in hematite and magnetite: A theoretical calculation and application to geothermometry of metamorphic iron formation // *Europ. J. Miner.*, 1991, v. 3, p. 877—886.