

Условия образования, состав и источники рудообразующих флюидов золото-порфирового месторождения Большой Каран (Южный Урал)

С. Е. Знаменский¹, Н. Н. Анкушева^{2,3}, Д. А. Артемьев^{2,3}

¹Институт геологии УФИЦ РАН, 450077 г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2, e-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru

²Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 456317 г. Миасс, Ильменский заповедник, 1

³Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миассе, 456304 г. Миасс, ул. 8 июля, 10

Поступила в редакцию 09.08.2019 г., принята к печати 03.09.2019 г.

Объект исследований. Исследовались условия формирования, состав и источники золото-порфирового месторождения Большой Каран, расположенного в зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале. **Методы.** С помощью термокамеры Linkam TMS-600 и микроскопа Olympus BX 51 оценивались температуры минералообразования, солевой состав и концентрации солей во флюидных включениях. Газовый состав флюида определен на рамановском спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM. Методом LA-ICP-MS исследованы элементы-примеси. Изотопный состав С и О определялся на масс-спектрометре MAT 253 (Thermo Fisher Scientific), изотопия S в минералах сульфидно-карбонат-кварцевых руд – на масс-спектрометре Delta^{PLUS} Advantage. **Результаты.** Установлено, что флюидные включения в кварце гомогенизируются в интервале температур 369–312°C, а в кристаллизовавшемся позднее кальците – при 234–200°C. Включения содержат Mg-Na водно-хлоридные растворы с соленостью 3.0–11.9 мас. % NaCl-экв. По данным LA-ICP-MS, кварц обладает высокими концентрациями Al (916–1556 г/т), свидетельствующими о его отложении из высококоглиноземистого кислого флюида. Спектры распределения РЗЭ в кальците характеризуются накоплением легких лантаноидов ($La_N/Yb_N = 3.4–9.11$), что также указывает на кислый состав флюида; негативными аномалиями Ce (0.58–0.88) и положительными аномалиями Eu (1.51–3.61). Положительные аномалии Eu отражают среднетемпературную обстановку (>250°C), существовавшую до кристаллизации кальцита. Значения Y/No в кальците (29.3–35.6) позволяют предполагать присутствие во флюиде компонентов магматогенной природы и извлеченных из известняков. Величины $\delta^{18}O$ в кальците варьируют в интервале от 14.7 до 19.8‰, а $\delta^{13}C$ – от –4.1 до 0.7‰. Значения $\delta^{18}O_{H_2O}$ рудообразующего флюида, рассчитанные для температуры гомогенизации флюидных включений в кальците 230°C, изменяются от 6.5 до 11.5‰, величины $\delta^{13}C_{CO_2}$ – от –3.21 до 1.6‰. Значения $\delta^{34}S$ в пирите составляют –0.60 – 1.50‰. **Выводы.** Результаты исследований свидетельствуют о формировании золото-порфировой минерализации месторождения Большой Каран в мезотермальных условиях. Ведущую роль в образовании оруденения играли магматогенные флюиды. Установлены геохимические признаки взаимодействия флюида с вмещающими породами.

Ключевые слова: золото-порфировое месторождение, Южный Урал, флюидные включения, изотопия, элементы-примеси

Источник финансирования

Полевые работы проведены в рамках программы государственного заказа ИГ УФИЦ РАН № 0246-2019-0078. Изотопные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-45-020717). Термобарогеохимические и LA-ICP-MS исследования поддержаны государственным заданием Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (2019–2021 гг.).

Formation conditions, composition and ore-forming sources of the Bolshoy Karan gold-porphyry deposit (the Southern Urals)

Sergei E. Znamensky¹, Natalia N. Ankusheva^{2,3}, Dmitry A. Artemyev^{2,3}

¹Institute of Geology UFSC RAS, 16/2 K. Marks st., Ufa 450077, Russia, e-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru

²Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS, 1 Ilmensky Reserve, Miass 456317, Russia

³South-Urals State University, Miass department, 10 8 Yulya st., Miass 456304, Russia

Received 09.08.2019, accepted 03.09.2019

Для цитирования: Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Артемьев Д.А. (2020) Условия образования, состав и источники рудообразующих флюидов золото-порфирового месторождения Большой Каран (Южный Урал). *Литосфера*, **20**(3), 397-410. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-3-397-410

For citation: Znamensky S.E., Ankusheva N.N., Artemyev D.A. (2020) Formation conditions, composition and ore-forming sources of the Bolshoy Karan gold-porphyry deposit (South Urals). *Litosfera*, **20**(3), 397-410. DOI: 10.24930/1681-9004-2020-20-3-397-410

Research subject. We studied PT conditions, composition and sources of ore-forming fluids of the Bolshoy Karan gold-porphyry deposit (South Urals) confined to the Main Urals Fault zone at Southern Urals. **Methods.** Temperatures of ore mineral formation, salt composition and fluid salinity were estimated using a Linkam TMS-600 cryostage equipped with an Olympus BX 51 optical microscope. The gas composition of fluid inclusions was determined using a Horiba LabRam HR800 Evolution Raman spectrometer and an Olympus BX-FM optical microscope. Trace elements were detected by means of LA-ICP-MS analysis. C and O isotopic composition was identified using a MAT 253 (Thermo Fisher Scientific) mass-spectrometer. S in the minerals of sulphide-carbonate-quartz ores was identified using a Delta^{PLUS} Advantage mass-spectrometer. **Results.** It is shown that the fluid inclusions in quartz are homogenized at 370–310°C, while those of the latest calcite – at 234–200°C. The fluids contain Mg-Na chloride solutions with a salinity of 3.0–11.9 wt % NaCl-экв. According to LA-ICP-MS data, quartz contains high Al contents (916–1556 ppm) confirming its formation from a high aluminous acid fluid. The REE distribution spectra in calcite are characterized by the accumulation of light lanthanides ($La_N/Yb_N = 3.4–9.11$) pointing to the acid fluid composition, as well as by negative Ce (0.58–0.88) and positive Eu (1.51–3.61) anomalies. The negative Ce anomaly may have been caused by interactions between the fluid and host limestones. The positive Eu anomaly reflects the existence of a middle-temperature environment (>250°C) prior to calcite crystallization. Y/Ho values in calcite (29.3–35.6) suggest the presence of magmatic components and those extracted from limestones. The values of $\delta^{18}O$ in calcite vary from 14.7 to 19.8‰, while those of $\delta^{13}C$ – from –4.1 to 0.7‰. The values of $\delta^{18}O_{H_2O}$ for the ore-forming fluid, which were calculated based on average homogenization temperatures of fluid inclusions in calcite (230°C), vary from 6.5 to 11.5‰, while $\delta^{13}C_{CO_2}$ – from –3.21 to 1.6‰. $\delta^{34}S$ values in pyrite ranged from –0.60 to –1.50‰. **Conclusions.** Our data confirm the formation of the gold-porphyry mineralization of the Bolshoy Karan deposit under mesothermal conditions. Magmatic fluids played the key ore-formation role. The geochemical peculiarities of interactions between the fluid and host rocks were revealed.

Keywords: gold-porphyry deposit, Southern Urals, fluid inclusions, isotopic composition, trace elements

Funding information

Field work carried out as part of the state order program IG UFRC RAS No. 0246-2019-0078. Isotope studies performed with financial support RFBR (grant No. 17-45-020717). Fluid inclusion study and LA-ICP-MS analysis was supported by State Contract of the Institute of Mineralogy SU FRC MiG UB RAS (project for 2019–2021).

Acknowledgements

The authors are grateful to analysts E.A. Pankrushina (IGG UB RAS, Ekaterinburg), T.A. Velivetskaya (FEGI FEB RAS, Vladivostok) and S.A. Sadykov (IM SU FRC MG UB RAS, Miass) for providing analytical data.

ВВЕДЕНИЕ

Месторождение Большой Каран, относящееся к золото-порфировому типу (Знаменский и др., 2017), расположено в зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале (рис. 1). Условия образования золото-порфирового оруденения изучены на Урале слабо. В значительной мере это обусловлено тем, что долгое время порфировое оруденение считалось не характерным для уральского орогена и не имеющим существенного экономического значения. Однако в последние 30–40 лет только на Южном Урале было открыто и описано несколько золоторудных месторождений, связанных с порфирово-эпитемальными системами: Юбилейное (Грабежев, 2014), Медногорское (Грабежев, Белгородский, 1992), Березняковское (Грабежев и др., 2000; Plotinskaya et al., 2017), Николаевское (Знаменский, Холоднов, 2018) и др. На Полярном Урале недавно открыто Петропавловское золото-порфировое месторождение (Мансуров, 2016). К этому типу, по-видимому, относится также Тамуньерское месторождение на Северном Урале (Замятина, Мурзин, 2014). В этой связи изучение генетических особенностей золоторудных месторождений

порфирового и эпитемального типов представляется весьма актуальной задачей.

В целях выяснения условий зарождения, состава и возможных источников флюида, из которого сформировалось месторождение Большой Каран, нами изучены флюидные включения, элементы-примеси, стабильные изотопы серы, углерода и кислорода в минералах руд.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение приурочено к южному окончанию Вознесенского массива, сложенного роговообманковыми габбро-диоритами, диоритами и частично гранодиоритами (см. рис. 1). В северной части массива располагается одноименное медно-порфировое месторождение (Шишаков и др., 1986). U–Pb-возраст цирконов из роговообманковых диоритов массива, отобранных в районе Вознесенского месторождения, составляет 412 ± 3 млн лет (Косарев и др., 2014). Массив залегает среди меланжированных серпентинитов, содержащих блоки серпентинитокластических брекчий, пироксенитов, диабазов и кремней неизвестного возраста, ниже-

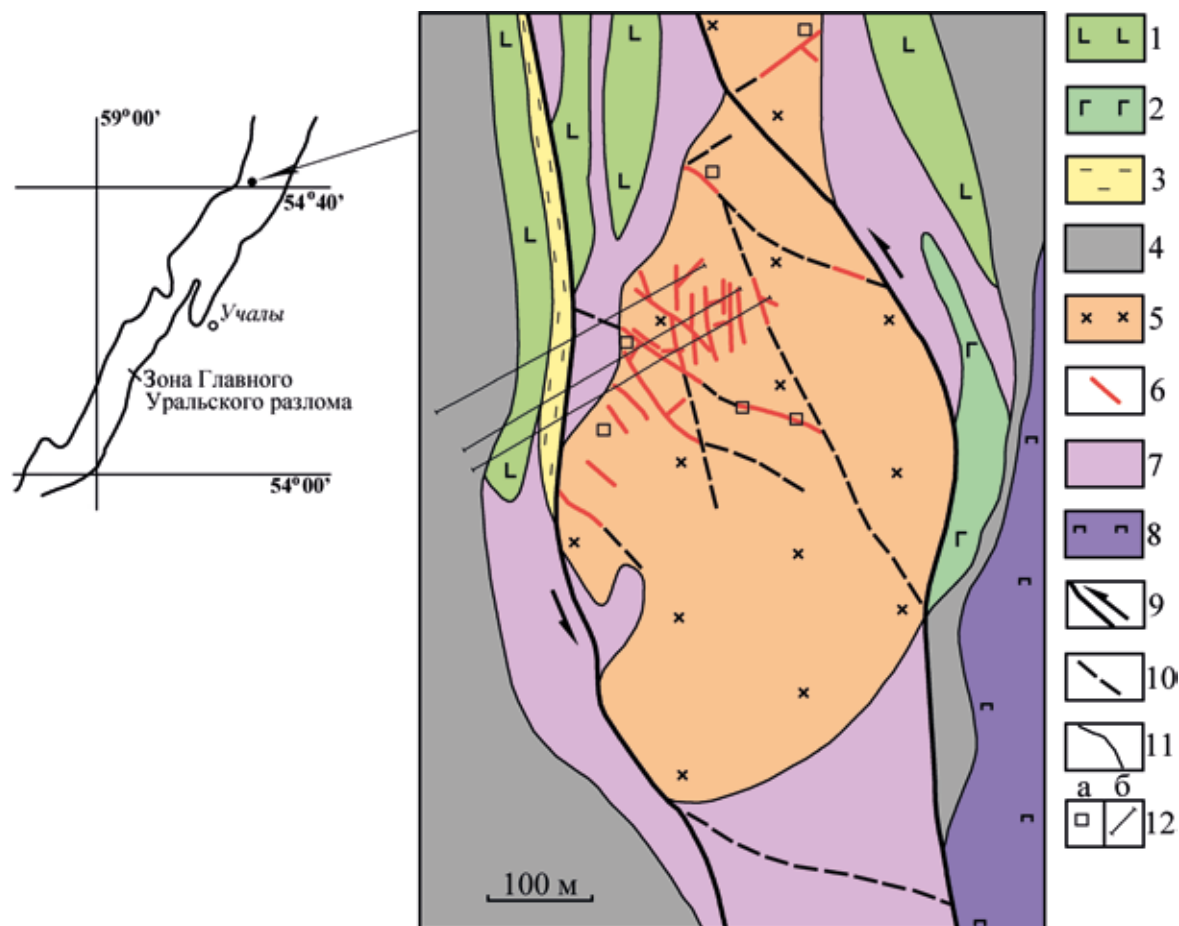


Рис. 1. Схема геологического строения золото-порфирового месторождения Большой Каран.

1 – базальты; 2 – диабазы; 3 – кремнистые сланцы; 4 – нижнедевонские известняки; 5 – роговообманковые габбро-диориты, диориты, гранодиориты Вознесенского массива; 6 – дайки гранитоидов; 7 – серпентиниты; 8 – пироксениты; 9 – главные разломы, ограничивающие рудоконтролирующую сдвиговую зону, и направление смещений по ним; 10 – вторичные разрывы сдвиговой зоны; 11 – геологические границы; 12 – эксплуатационные шахты (а) и разведочные траншеи (б).

Fig. 1. The geological scheme of the Bolshoy Karan gold-porphyry deposit.

1 – basalts; 2 – diabases; 3 – siliceous schists; 4 – Early Devonian limestones; 5 – hornblende gabbrodiorites, diorites, granodiorites of Voznesenskii massif; 6 – granitoid dykes; 7 – serpentinites; 8 – pyroxenites; 9 – main faults controlled ore-forming schift zone and movement direction; 10 – secondary fractures of schift zone; 11 – geological boundaries; 12 – exploitable mines (a) and prospecting trenches (b).

девонских известняков, базальтов, близких по составу к вулканитам баймак-бурибаевской свиты (D_1e_2). Золото-порфировая минерализация месторождения Большой Каран пространственно тесно связана с дайками плагиофировых кварцсодержащих габбро-диорит-порфиритов, диорит-порфиритов и плагиогранит-порфиров. Широкое развитие получили также послерудные дайки плагиогранит-порфиров. Размещение даек контролируется вторичными разрывами левосдвиговой зоны, косо секущей массив. Гранитоиды, слагающие рудоносные и послерудные дайки, относятся к островужным известково-щелочным магматитам нормальной щелочности (Знаменский и др., 2017). По петрохимическим и геохимическим параметрам

они сопоставимы с породами Вознесенского массива и, по всей вероятности, являются его поздними порфировыми фазами.

Рудные тела представлены сульфидно-карбонат-кварцевыми прожилковыми рудами (рис. 2а), развитыми внутри даек. К экзоконтактовым частям даек нередко приурочены мелкие жилы. В отдельных дайках наблюдаются маломощные зоны брекчиевых сульфидно-карбонат-кварцевых руд (рис. 2б). Рудная минерализация представлена пиритом (преобладает), арсенопиритом, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, антимонитом и самородным золотом. Детально минеральный состав руд не изучен. Количество сульфидов не превышает 5–10 об. %. По данным LA-ICP-MS

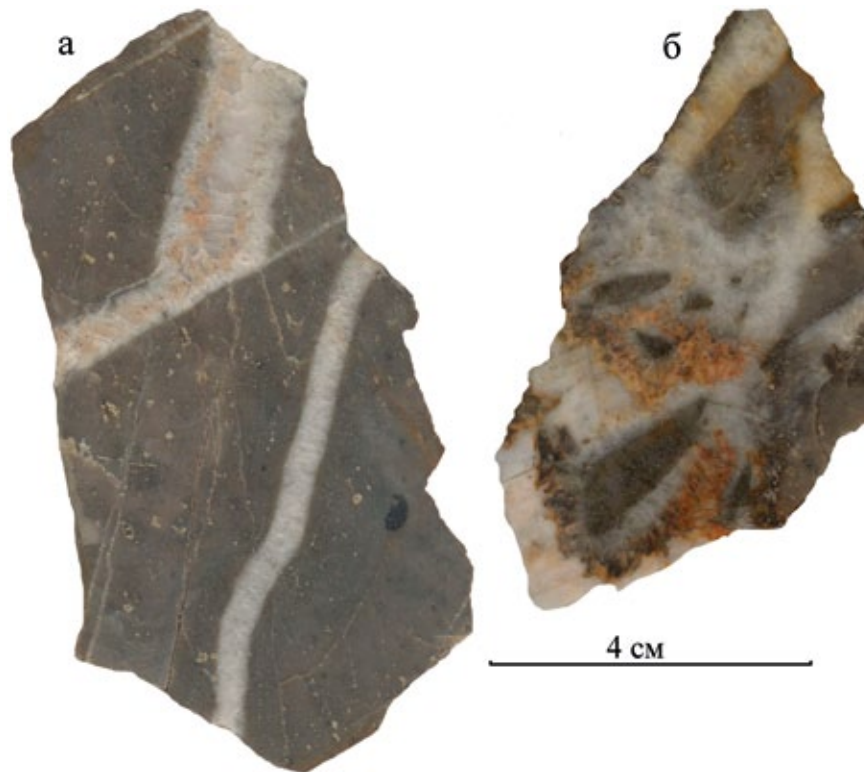


Рис. 2. Прожилковые (а) и брекчиевые (б) сульфидно-карбонатно-кварцевые руды месторождения Большой Каран.

Fig. 2. Streaky (a) and breccia (б) sulphide-carbonate-quartz ores of the Bolshoy Karan deposit.

анализа, карбонат в рудах относится к кальциту (в мас. %): CaO – 50.40–58.39, MgO – 0.20–0.80, FeO – 0.56–1.47, MnO – 0.61–1.23, SrO < 0.01, BaO ≤ 0.0001, PbO ≤ 0.0001, ZnO ≤ 0.0004 (по 8 ан.). Околорудные изменения представлены метасоматитами филлизитового типа (парагенезис: серицит + кварц с примесью карбоната и хлорита). В дайках локально сохранились фрагменты более ранних биотит-калишпатовых метасоматитов, которые характерны для внутренней зоны окolorудного ореола порфировых месторождений (Sillitoe, 2010). Прожилковые и брекчиевые руды локализованы в серицит-кварцевых метасоматитах. На удалении от рудных зон в породах Вознесенского массива проявлены пропилитовые изменения эпидот-актинолитовой фации.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Флюидные включения

Для оценки температур минералообразования, солевого состава и концентраций солей растворов были проанализированы флюидные включения в плоскополированных шлифах кварца и кальцита прожилковых и брекчиевых руд месторождения. Анализ проведен в термокамере Linkam

TMS-600 с использованием оптического микроскопа Olympus BX 51 и программного обеспечения LinkSystem 32 DV-NC в лаборатории термобарогеохимии Южно-Уральского государственного университета (г. Миасс, аналитик Н.Н. Анкушева). Погрешность измерительной аппаратуры составляет ±0.1°C в интервале –20...+80°C и ±1°C – за пределами этого интервала. Солевой состав растворов оценивался по температурам эвтектик растворов включений (Davis et al., 1990; Spencer et al., 1990). Температуры гомогенизации включений фиксировались в момент растворения газовой вакуоли при нагревании шлифа в термокамере. Концентрации солей в растворах включений определены по температурам плавления последних кристаллических фаз с использованием (Vodnar, Vityk, 1994). Результаты приведены по 140 измерениям, обработка выполнена в программе Statistica 6.1.

В кварце фиксируются двухфазные (VL) первичные и псевдотричные флюидные включения, которые располагаются одиночно в центральных частях зерен без видимой связи с трещинами в минерале (рис. 3а, б). Они имеют размеры 12–15 мкм (редко до 20 мкм), округловальную или изометричную форму, иногда с элементами кристаллографических граней. Газовые вакуоли занимают до 20–30% объема вклю-

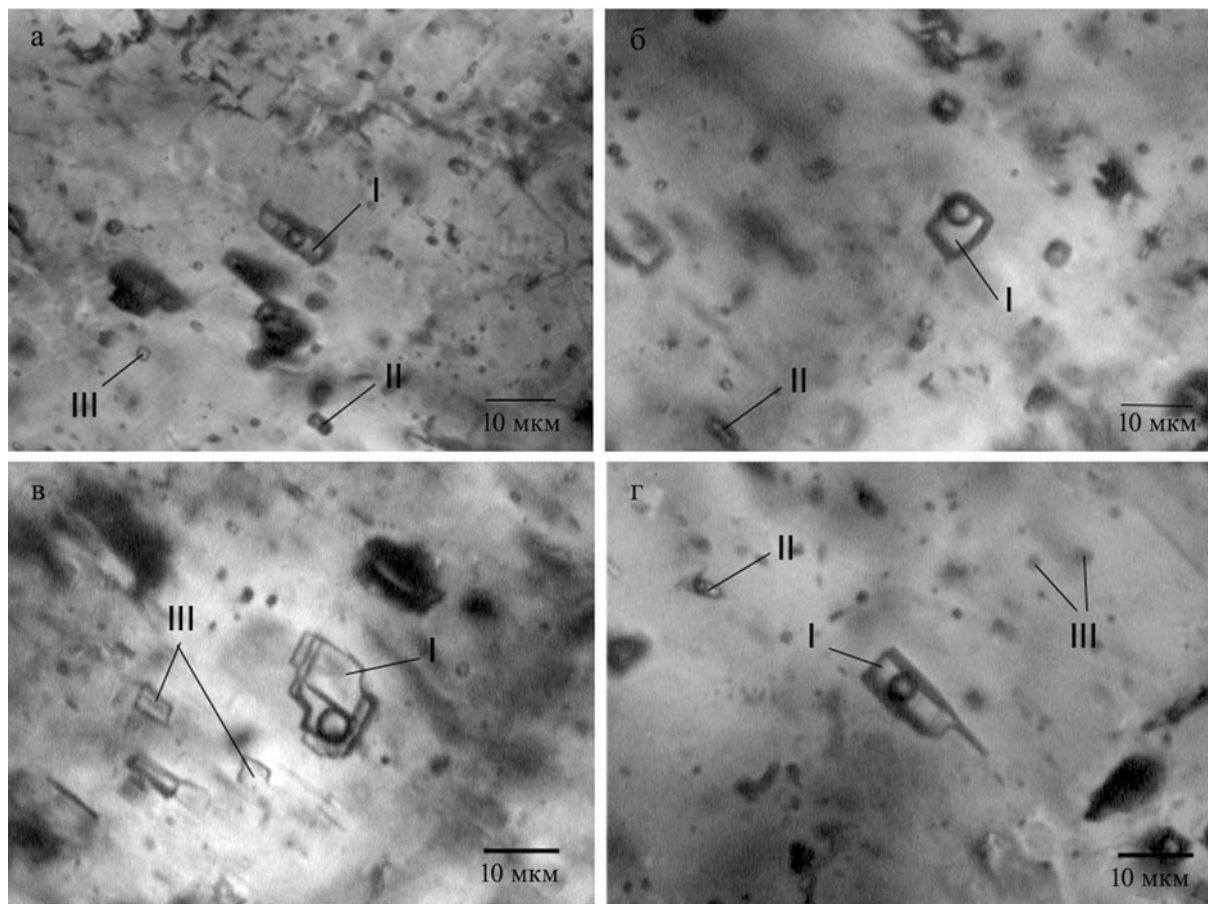


Рис. 3. Флюидные включения в кварце (а, б) и кальците (в, г) месторождения Большой Каран.

I – первичные и первично-вторичные двухфазные, II – вторичные двухфазные, III – однофазные (газовые и водные) включения.

Fig. 3. Fluid inclusions in quartz (a, б) and calcite (в, г) from the Bolshoy Karan deposit.

I – biphase primary and pseudo secondary, II – biphase secondary, III – monophasе gas and liquid inclusions.

чения. Включения в кварце как прожилковых, так и брекчиевых руд содержат растворы с температурами эвтектики $-30.1 \dots -32.4^\circ\text{C}$, что свидетельствует о присутствии во флюиде $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. Температуры гомогенизации включений в кварце прожилковой минерализации составляют $370\text{--}310^\circ\text{C}$ с пиками значений на гистограмме $320\text{--}330$ и $350\text{--}360^\circ\text{C}$ (рис. 4а), соленость варьирует от 8.9 до 11.9 мас. % NaCl-экв. с пиками 10–10.5 и 11–11.5 мас. % (см. рис. 4в). Включения в кварце брекчиевых руд гомогенизируются при более низких температурах $350\text{--}285^\circ\text{C}$ с широким пиком $300\text{--}340^\circ\text{C}$. Соленость растворов понижается до 5.8–9.7 мас. % NaCl-экв. с пиком 8–8.5 мас. % (см. рис. 4в).

Кальцит в рудах месторождения образует изометричные прозрачные или полупрозрачные зерна, тонкие прожилки или скрытокристаллические скопления с характерным двупреломлением. В нем также установлены двухфазные первичные и пер-

вично-вторичные включения, которые расположены конформно направлениям спайности. Включения имеют размер 10–15 мкм, изометричную форму, часто в них присутствуют элементы кристаллографических граней (см. рис. 3в, г). Включения образуют группы (по 2–3) с близким соотношением фаз или одиночные включения в центральных частях зерен кальцита. Газовая вакуоль занимает до 20–30% объема включений. Различий в температурах гомогенизации включений в кальците прожилковых и брекчиевых руд, а также в солевом составе и концентрации в них солей не установлено. Во включениях, согласно температурам эвтектики от -31.9 до -33.9°C , содержатся соли $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. Соленость флюидов варьирует от 3 до 6.5 мас. % NaCl-экв. с пиком 4.5–5 мас. % (см. рис. 4г) Включения гомогенизировались в жидкую фазу при температурах $234\text{--}200^\circ\text{C}$ с пиком $210\text{--}220^\circ\text{C}$ (см. рис. 4б).

Кроме того, кальцит разбит множеством трещин, которые трассируются двухфазными (VL)

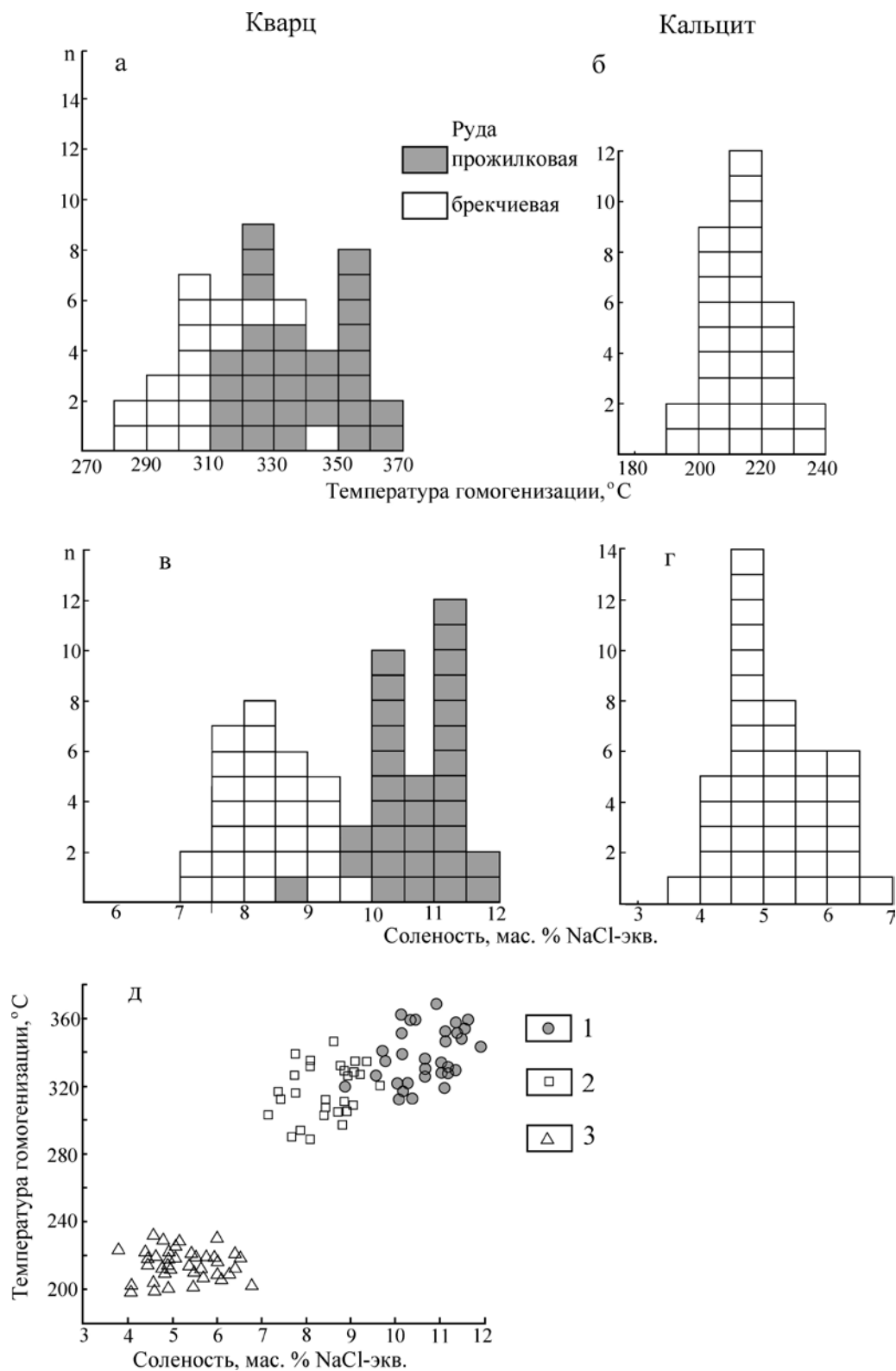


Рис. 4. Результаты исследований флюидных включений.

а–г – распределение значений солёности и температур гомогенизации; д – соотношение солёности и температур гомогенизации включений: 1, 2 – кварц прожилковых (1) и брекчиевых (2) руд; 3 – кальцит; n – количество замеров.

Fig. 4. Fluid inclusion data.

а–г – salinity and homogenization temperatures distribution plots; д – salinity vs. homogenization temperatures diagram: 1, 2 – quartz of streaky (1) and breccia (2) ores; 3 – calcite; n – number of measurements.

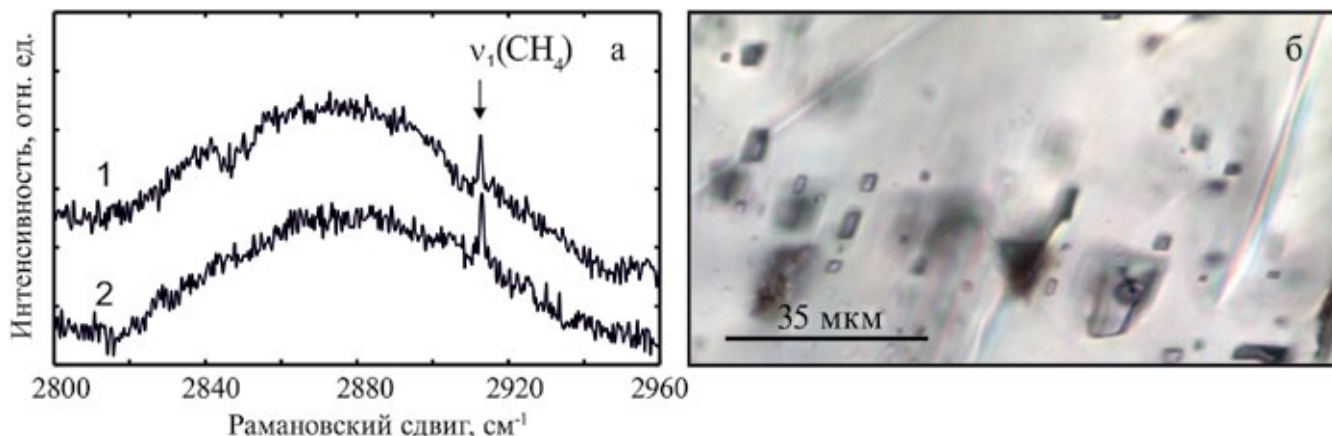


Рис. 5. КР спектры CH_4 , возбужденные в газовой фазе флюидных включений (а), и микрофотографии включений в кварце (б) месторождения Большой Каран (обр. БК 6.4).

Стрелкой показаны колебания связей молекул газовой фазы. Спектрометр Labram HR 800, микроскоп Olympus BX-51.

Fig. 5. Raman spectra of CH_4 in gas phase (a) of fluid inclusions (б) of Bolshoy Karan deposit (sm. БК 6.4).

Arrow show vibrations of molecule bonds of gas phase. Labram HR 800 spectrometer, Olympus BX-51 optical microscope.

вторичными флюидными включениями размером до 5 мкм трубчатой формы, часто с отростками (см. рис. 3, II). Такие включения, приуроченные к трещинам, не выходящим за пределы границ зерен кальцита, были также проанализированы. Их температуры гомогенизации составили 120–160°C. Солевой состав и соленость флюидов в этих включениях из-за их малого размера определить не удалось.

В кварце и кальците также были обнаружены однофазные существенно водные и газовые включения размером до 5 мкм (см. рис. 3, III).

Определение газового состава флюида во включениях в кварце выполнено с использованием рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM (объектив MPlan N $\times 100$) и He-Ne-лазером (длина волны возбуждения 514 нм) и дифракционной решеткой 1800 шт/мм, работающего в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением порядка 2 мкм и по глубине порядка 3 мкм в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург, аналитик Е.А. Панкрушина). По данным рамановской спектроскопии, включения в кварце месторождения Большой Каран содержат CH_4 (Burke, 2001) (спектры получены при времени накопления 10 с, количество накоплений 100) (рис. 5). Кварц характеризуется сильным фотолуминесцентным фоном, наличие которого может быть связано со структурными дефектами в минерале. Анализ проводился с использованием объектива Leitz 100, что уменьшило вклад фотолуминесценции минерала-хозяина.

Элементы-примеси в кварце и кальците

Элементы-примеси в кварце и кальците определялись методом лазерной абляции на масс-спектрометре Agilent 7700x с программным комплексом MassHunter и лазерным пробоотборником New Wave Research UP-213 в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, аналитик Д.А. Артемьев). Параметры лазера: Nd:YAG, длина волны излучения 213 нм, энергия пучка – 15–17 Дж/см² для кварца и 8–10 Дж/см² – для кальцита, частота повторения импульсов 10–15 Hz. Диаметр пятна абляции – 100 мкм, преабляции – 110 мкм, несущий газ – He, скорость потока – 0.65 л/мин. Время работы лазера: 10 с (преабляция) + 30 с (холостой ход) + 60 с (время анализа). Параметры масс-спектрометра: RF Power – 1550 Вт, рабочий газ – Ar, скорость несущего потока 1.05 л/мин. Калибровка масс-спектрометра осуществлялась на калибровочных мультиэлементных растворах. Время интегрирования составляло 10–30 мс. Для градуировки и расчета использовались международные стандарты стекол – NIST SRM-612 и USGS BCR-2g для кварца и USGS MACS-3 для кальцита. Расчет производился в программе Iolite с использованием ²⁹Si и ⁴³Ca в качестве внутреннего стандарта.

Основными элементами-примесями в кварце являются (г/т): Li – 59.6–102, Na – 21.6–74, Al – 916–1556, P – 29.6–37.3, K – 1.01–46.3, Ca – 48–69, Ti – 4.18–12.1, Ge – 3.29–6.62 и Sb – 3.12–5.73 (табл. 1). Кроме того, установлено присутствие в незначительных количествах Mg, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba, W и Pb.

Таблица 1. Содержание элементов-примесей в кварце месторождения Большой Каран (г/т)**Table 1.** Trace element contents in quartz from the Bolshoy Karan deposit (ppm)

Элемент	Образец				
	БК-1	БК-2	БК-3	БК-4	БК-5
Li	72.4	59.6	102	66.5	76.3
Na	21.6	13.2	30.3	54.6	74
Mg	0.77	0.86	0.03	2.92	0.11
Al	998	916	1556	1257	1489
P	34.1	34.8	37.3	32.8	29.6
K	19.9	5.38	1.01	46.3	20.7
Ca	69	51	48	48	59
Sc	2.08	2.12	2.09	2.03	2.01
Ti	4.18	4.31	10.03	8.67	12.1
V	0.009	0.008	<0.002	0.04	<0.001
Cr	0.36	0.41	0.57	0.52	0.54
Mn	0.182	0.212	0.065	0.4	0.102
Fe	0.2	<0.21	<0.63	<0.63	<0.17
Ni	0.44	0.24	0.115	0.22	0.184
Cu	0.092	0.103	0.061	0.43	0.09
Zn	0.082	0.25	0.137	0.55	0.153
Ge	3.64	3.29	6.48	5.02	6.62
As	0.97	0.86	1.11	0.78	0.9
Sr	0.162	0.085	0.008	0.17	0.067
Mo	<0.012	<0.006	<0.005	<0.016	0.023
Ag	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cd	0.148	0.108	0.083	0.07	0.108
Sn	0.128	0.151	0.111	0.14	0.132
Sb	5.73	5	5.38	3.12	3.37
Ba	0.58	0.136	0.008	0.19	0.035
W	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
Pb	0.055	0.07	0.047	0.05	0.035

В кальците определены содержания редкоземельных элементов и иттрия. Нормирование производилось по хондриту C1 (McDonough, Sun, 1995). Аномалии Eu и Ce рассчитывались по формулам:

$$Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N / (Tb_N \times Eu_N)^{0.5})^{0.5},$$

$$Ce/Ce^* = Ce_N / ((2La_N + Sm_N)/3).$$

Результаты определений приведены в табл. 2.

Кальцит имеет следующие содержания P3Э, Y и значения геохимических коэффициентов: $\sum P3Э = 12.3-55.57$, $Y = 6.05-26.9$ г/т, $La_N/Yb_N = 3.4-9.11$, $La_N/Lu_N = 3.34-9.16$, $Eu/Eu^* = 1.51-3.61$, $Ce/Ce^* = 0.58-0.88$, $Y/No = 29.3-35.6$.

Изотопный состав углерода и кислорода в кальците

Изотопный анализ углерода и кислорода кальцита выполнен в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН (рук. Т.А. Веливетская) на изотопном масс-спектрометре

MAT 253 (Thermo Fisher Scientific). Точность определений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ составляла $\leq 0.1\%$. Результаты измерений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ (табл. 3) даны в отношении к международным стандартам VPDB и VSMOW, соответственно. Более подробно методика измерений рассмотрена в работе (Velivetskaya et al., 2009).

Изотопные соотношения кислорода в кальците золотоносных сульфидно-карбонатно-кварцевых прожилков варьируют в интервале от 14.7 до 19.8‰, а углерода – от –4.1 до 0.7‰. Значения $\delta^{18}O_{H_2O}$ рудообразующего флюида, рассчитанные для температуры гомогенизации флюидных включений в кальците 230°C (Zheng, 1999), составили 6.5–11.5‰. Величины $\delta^{13}C_{CO_2}$ флюида, равновесного с кальцитом при температуре 215°C (Ohmoto, Rye, 1979), изменяются от –3.2 до 1.6‰.

Изотопный состав серы пирита

Стабильные изотопы серы изучены в пирите из сульфидно-карбонат-кварцевых рудных жил (табл. 4). Определения изотопного состава серы выполнены на масс-спектрометре Delta^{PLUS} Advantage, сопряженном с элементарным анализатором EA Flash 1112 и интерфейсом ConFlo III в Институте минералогии ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, аналитик С.А. Садыков). Погрешность определений $\delta^{34}S$ составила 0.27‰. Результаты измерений даны в соответствии с международным стандартом CDT. Согласно полученным данным, значения $\delta^{34}S$ в пирите составляют –0.60 ... 1.50‰.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По данным термобарогеохимических исследований, температуры гомогенизации флюидных включений в кварце рудных прожилков составляют 369–312°C, в кварце брекчиевых руд – 346–286°C, в кристаллизовавшемся позднее кальците – 234–200°C. Полученные значения температуры гомогенизации соответствуют условиям мезотермального серицит-кварцевого метасоматоза, которому подверглись рудоносные дайки месторождения Большой Каран. Соленость растворов связана положительной корреляционной зависимостью с температурой гомогенизации (см. рис. 4д). Она имеет максимальные значения во включениях в кварце рудных прожилков (8.9–11.9 мас. % NaCl-экв.) и минимальные – во включениях в кальците (3.0–6.5 мас. % NaCl-экв.). Отложение кварца и кальцита происходило из Mg-Na водно-хлоридных флюидов. Соли Mg в составе рудоносного флюида могли заимствоваться из карбонатных пород, содержащих железо-магнезиальные карбонаты. Сосуществующие однофазные газовые, жидкостные и более концентрированные двухфазные и трехфазные включения свидетельствуют о гетерогенности флюидов.

Таблица 2. Содержание редкоземельных элементов и иттрия в кальците месторождения Большой Каран, г/т
Table 2. REE and Y contents in calcite from the Bolshoy Karan deposit, ppm

Компонент	Образец							
	Б1	Б2	Б3	Б4	Б5	Б6	Б7	Б8
La	1.87	9.46	6.84	7.64	3.59	7.04	8.56	7.24
Ce	3.46	18.30	9.70	13.80	6.22	9.12	11.01	9.24
Pr	0.48	2.35	1.21	1.82	0.82	1.24	1.45	1.21
Nd	2.09	8.6	4.74	7.35	3.33	5.61	6.41	5.79
Sm	0.57	2.43	1.09	1.95	0.94	1.61	1.66	1.60
Eu	0.88	3.25	1.14	3.64	1.120	1.66	1.63	1.55
Gd	0.83	2.88	1.68	2.65	1.41	2.55	2.38	2.74
Tb	0.10	0.41	0.21	0.35	0.20	0.34	0.31	0.38
Dy	0.90	3.40	1.70	2.88	1.82	2.81	2.52	3.29
Ho	0.19	0.75	0.39	0.63	0.42	0.63	0.53	0.76
Er	0.52	2.03	1.07	1.67	1.24	1.7	1.43	1.99
Tm	0.05	0.21	0.1	0.16	0.12	0.17	0.14	0.21
Yb	0.30	1.31	0.54	0.91	0.76	0.98	0.82	1.10
Lu	0.06	0.19	0.08	0.14	0.12	0.15	0.13	0.18
Y	6.05	22.6	13.9	21.60	12.32	21.66	17.79	26.90
∑PЗЭ	12.3	55.57	30.49	45.59	22.11	35.66	38.98	37.28
La _N /Yb _N	4.48	5.2	9.11	6.04	3.40	5.17	7.51	4.74
La _N /Sm _N	2.12	2.51	4.05	2.53	2.47	2.82	3.33	2.92
Gd _N /Yb _N	2.29	1.82	2.57	2.41	1.53	2.15	2.40	2.06
La _N /Lu _N	3.34	5.34	9.16	5.85	3.21	5.03	7.06	4.31
Eu/Eu*	3.15	2.85	2.30	3.61	2.07	1.51	2.20	2.12
Ce/Ce*	0.82	0.88	0.67	0.82	0.78	0.60	0.60	0.58
Y/Ho	31.8	30.1	35.6	34.3	29.3	34.4	33.6	35.4

Таблица 3. Изотопный состав углерода и кислорода в кальците и равновесном с ним флюиде
Table 3. Isotopic composition of C and O in calcite and equilibrium fluid

№ п.п.	Образец	δ ¹³ C‰, VPDB	δ ¹⁸ O‰, VSMOW	δ ¹³ C _{CO₂} ‰, VPDB	δ ¹⁸ O _{H₂O} ‰, VSMOW
1	БК-3	-3.1	14.8	-2.2	6.5
2	БК-3/2	-1.1	15.8	-0.2	7.5
3	БК-4/1	-2.3	16.1	-1.4	7.8
4	БК-6/1	-1.7	17.3	-0.8	9.0
5	БК-6/4	-1.0	16.9	-0.1	8.6
6	БК-9/2	-0.6	19.8	0	11.5
7	БК-112	-3.9	15.0	-3.0	6.7
8	БК-113	0.7	14.7	1.6	6.4
9	БК-118	-3.9	15.1	-3.0	6.8
10	БК-130	-4.1	15.9	-3.2	7.6

рогенизации флюида (Прокофьев и др., 1994), что может являться одной из причин осаждения золота (Bowers, 1991). Присутствие низкоплотного метана во флюиде может быть результатом реакций с органическим материалом известняков при про-

хождении флюида через вулканогенно-осадочную вмещающую толщу (Klein et al., 2006).

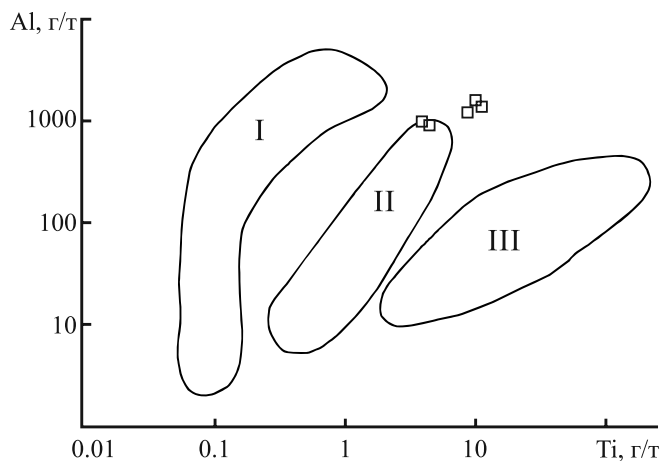
По данным лазерной абляции, рудный кварц характеризуется аномально высокими концентрациями Al (916–1556 г/т). Согласно результатам мо-

Таблица 4. Изотопный состав серы в пирите из руд месторождения Большой Каран**Table 4.** Isotopic composition of S in pyrite from ores of the Bolshoy Karan deposit

№ п.п.	Образец	$\delta^{34}\text{S}\%$, CDT
1	БК-6/3	+1,17
2	БК-6/4	+1,50
3	БК-9/2	+1,03
4	БК-9/3	+1,10
5	23-16/2	+0,78
6	БК-108	-0,57
7	БК-110	+0,14
8	БК-115	-0,60
9	БК-116	+0,23
10	БК-117	-0,59

делирования, выполненного Б.Г. Раском с соавторами (Rusk et al., 2008), концентрация Al в кварце отражает растворимость этого элемента в гидротермальном флюиде, которая контролируется pH флюида. Результаты исследований дают основание предполагать, что кварц месторождения Большой Каран отлагался из высокоглиноземистого флюида с невысокими значениями pH. Кроме того, в кварце установлены высокие содержания Li (59,6–102 г/т). Как видно из данных, представленных в табл. 1, концентрации Al и Li в кварце месторождения связаны между собой положительной корреляционной зависимостью. Литий, как известно, относится к числу элементов, которые могут компенсировать избыточный заряд, возникающий в кристаллической решетке кварца при замещении кремния алюминием (Исаев, 2006). Вероятно, этим процессом и обусловлены его повышенные содержания в кварце месторождения. В заметных количествах в кварце присутствует также Sb (3,12–5,73 г/т), что, по-видимому, отражает его повышенные содержания во флюиде. На это указывает появление в составе руд антимонита.

Количественные соотношения Al и Ti в кварце могут быть использованы для оценки формационной принадлежности оруденения. Б.Г. Раском (Rusk, 2012) предложена диаграмма для разделения по этому показателю эпitherмальных, мезотермальных орогенных и порфириковых месторождений. Al–Ti точки составов кварца месторождения Большой Каран концентрируются вблизи поля мезотермальных орогенных месторождений (рис. 6). Диаграмма составлена Б.Г. Раском по данным 27 месторождений и, по-видимому, будет уточняться по мере пополнения базы данных. В этой связи следует отметить, что по содержанию Al и Ti кварц месторождения Большой Каран сопоставим с кварцем многих порфириковых место-

**Рис. 6.** Диаграмма Al–Ti для кварца месторождения Большой Каран.

Римскими цифрами обозначены поля составов рудного кварца эпitherмальных (I), орогенных золоторудных (II) и порфириковых (III) месторождений (Rusk, 2012). Данные по месторождению Большой Каран показаны квадратами.

Fig. 6. Al–Ti diagram for quartz from the Bolshoy Karan deposit.

Roman numerals are fields of ore quartz from epithermal (I), gold-bearing orogenic (II) and porphyry (III) deposits (Rusk, 2012). Squares are the Bolshoy Karan deposit data.

рождений, например с кварцем главной рудной стадии североамериканского месторождения Батте (Butte) (Rusk et al., 2006).

К числу информативных индикаторов процесса гидротермального рудогенеза относятся модели распределения PЗЭ и Y в кальците, так как лантаноиды и иттрий имеют близкие к кальцию ионные радиусы и могут замещать его в кристаллической решетке карбоната. Это дает основание предполагать, что спектры распределения PЗЭ и Y в кальците отражают характеристики лантаноидов и Y в сосуществующем с ним гидротермальном флюиде.

Кальцит месторождения Большой Каран обладает невысокими концентрациями PЗЭ, которые составляют 12,3–55,57 г/т. Спектры распределения PЗЭ, нормированные по хондриту C1, обогащены легкими лантаноидами ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 3,4\text{--}9,11$) и характеризуются положительными аномалиями Eu (1,51–3,61) и отрицательными аномалиями Ce (0,58–0,88) (рис. 7). Степень концентрирования тяжелых или легких лантаноидов в значительной мере зависит от pH гидротермального флюида. Обогащение легкими PЗЭ происходит в кислых растворах с низкими концентрациями комплексобразующих лиганд (Schwim, Markl, 2005). По-видимому, кальцит месторождения отлагался из кислых флюидов. При этом фракционирование

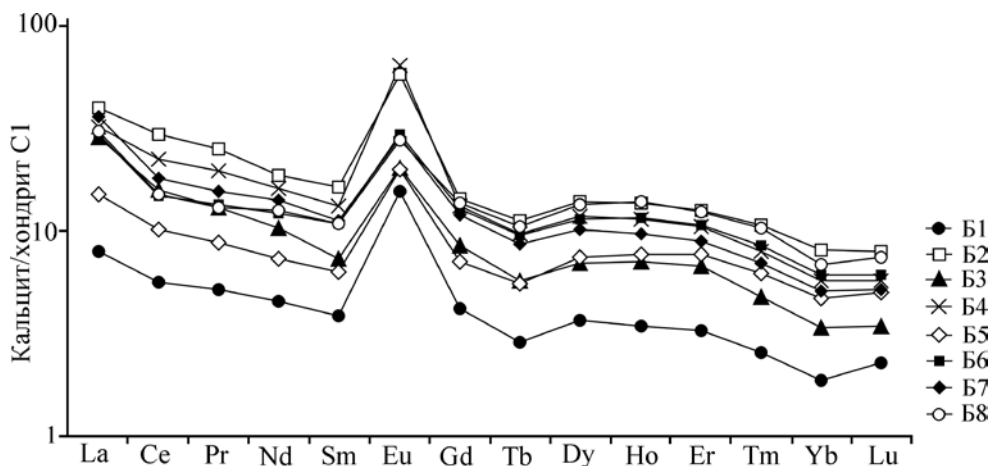


Рис. 7. Графики распределения РЗЭ в кальците.

Fig. 7. REE distribution plots in calcite.

лантаноидов во флюиде определялось процессами сорбции ($La_N/Yb_N > 1$) (Вау, 1991).

Положительные аномалии Eu свидетельствуют о том, что кальцит кристаллизовался в низкотемпературных условиях ($< 250^\circ\text{C}$) из флюидов, которые приобрели спектры распределения РЗЭ в процессе взаимодействия порода/флюид в среднетемпературной обстановке ($> 250^\circ\text{C}$), существовавшей до его кристаллизации (Вау, Möller, 1992; Znamensky et al., 2017). Этот вывод согласуется с температурами гомогенизации включений в кварце и кальците.

Положительные аномалии Eu, сочетающиеся с отрицательными аномалиями Ce, указывают на изменение окислительно-восстановительных условий в процессе миграции и эволюции флюида. Отрицательные аномалии Ce, по-видимому, являются результатом взаимодействия флюида с морскими известняками, слагающими тектонические блоки в серпентинитовом меланже вблизи Вознесенского массива. Для морских известняков характерны отрицательные аномалии Ce. Они выявлены, в частности, в нижнедевонских известняках зоны ГУР (Знаменский и др., 2013). В процессе взаимодействия флюид/известняк аномалии Ce сохраняются (Castorina, Masi, 2008).

О возможных источниках рудообразующих флюидов позволяет судить величина отношения Y/No в карбонатах (Вау, 1996). Значения этого коэффициента в кальците месторождения Большой Каран составляют 29.3–35.6. Часть этих значений попадает в интервал величин Y/No в магматическом карбонате, а другая – в карбонате морских осадков (рис. 8). Значения Y/No в кальците позволяют предполагать, что в рудообразующей системе месторождения происходило смешение магмогенных флюидов с компонентами, извлеченными из известняков.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ в кальците месторождения Большой Каран варьируют в интервале от 14.7 до 19.8‰, $\delta^{13}\text{C}$ – от -4.1 до 0.7‰. Значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ минералообразующего флюида (6.5–9.0‰), рассчитанные для температуры кристаллизации кальцита 230°C (максимальной температуры гомогенизации флюидных включений в кальците), за исключением одного анализа (11.5‰), соответствуют изотопному составу воды магматического происхождения (рис. 9). Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_2\text{O}}$ флюида в равновесии с кальцитом при температуре 230°C изменяются от -3.2 до 1.6‰. Часть из них попадает в интервал возможных значений $\delta^{13}\text{C}$ углерода в гранитоидных магматических очагах ($-8.0 \dots -0.5\%$) (Ohmoto, Goldhaber, 1997), а другая – морских карбонатов ($-1 \dots -2\%$) (Rollinson, 1993). По-видимому, в процессах рудообразования на месторождении Большой Каран участвовал углерод как магмогенной природы, так и извлеченный из известняков. На процессы взаимодействия рудообразующих флюидов с известняками указывают также отрицательные аномалии Ce и величины отношения Y/No в кальците.

Значения $\delta^{34}\text{S}$ в пирите руд варьируют в интервале от -0.60 до 3.46‰. Полученные величины указывают на магматический источник серы в рудообразующем флюиде месторождения.

Как видно из приведенных данных, формирование золото-порфировой минерализации месторождения Большой Каран происходило в мезотермальных условиях, вероятно, на границе зон биотит-каллишпатовых метасоматитов и филлизитов. В рудообразовании участвовали кислые Mg-Na водно-хлоридные флюиды. Рудный кварц кристаллизовался из высокоглиноземистого флюида, а кальцит – из флюида, обогащенного легкими лантаноидами. Данные по стабильным изотопам углерода, кислорода и серы указывают на ведущую роль в формировании зо-

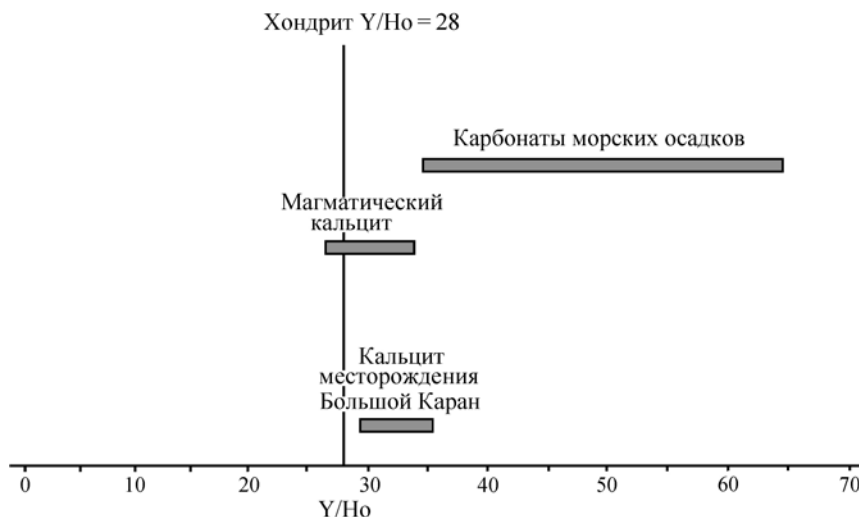


Рис. 8. Значения отношений Y/Ho в кальците.

Значения Y/Ho в хондрите, магматическом кальците, морских известняках по (Bau, 1996).

Fig. 8. Y/Ho ratio amount in calcite.

Y/Ho ratios in chondrite, magmatic calcite and seawater limestone are compiled from (Bau, 1996).

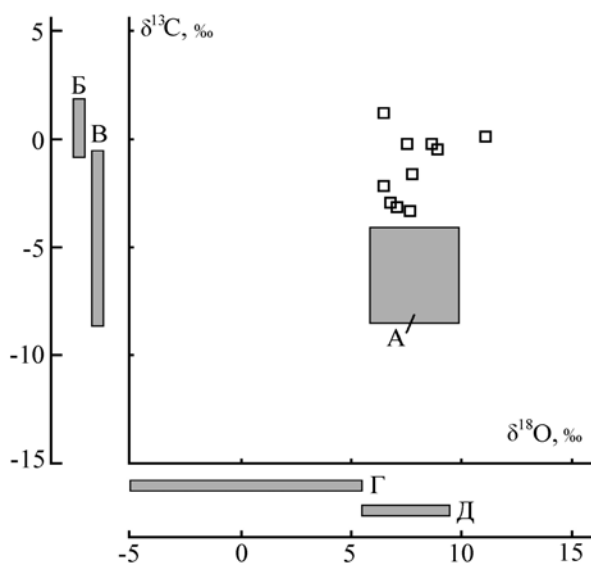


Рис. 9. Изотопные составы углерода и кислорода минералообразующего флюида в равновесии с кальцитом.

А – поле карбонатитов (Keller, Hoefs, 1993), Б – углерод морских известняков (Ohmoto, Goldhaber, 1997), В – углерод в гранитных магматических очагах, Г – кислород метеорной воды, Д – кислород магматической воды (Rollinson, 1993). Данные по месторождению Большой Каран показаны квадратами.

Fig. 9. Isotopic composition of C and O from mineral-forming fluid in equilibrium with calcite.

А – carbonatites (Keller, Hoefs, 1993), isotopic compositions: Б – carbon from seawater limestones (Ohmoto, Goldhaber, 1997), В – carbon from granitoid magmatic centers, Г – oxygen from meteoric waters, Д – oxygen from magmatic waters (Rollinson, 1993). Squares are the Bolshoy Karan deposit data.

лото-порфировых руд магматогенных флюидов. Геохимические признаки взаимодействия флюида с вмещающими известняками (отрицательные аномалии Се, значения $\delta^{13}\text{C}$ и Y/Ho в кальците руд, а также присутствие MgCl_2 в солевом составе флюида и CH_4 – в газовом) указывают на то, что последние, по видимому, служили одним из источников углерода.

Благодарности

Авторы признательны аналитикам Е.А. Панкрушиной (ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург), Т.А. Веливецкой (ДГИ ДВО РАН, г. Владивосток) и С.А. Садыкову (ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс) за предоставленные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грабежев А.И. (2014) Юбилейное Cu-Au-порфировое месторождение (Южный Урал, Россия): SHRIMP-II U-Pb-возраст циркона и изотопно-геохимические особенности рудоносных гранитоидов. *Докл. АН*, **454** (3), 315-318.
- Грабежев А.И., Белгородский Е.А. (1992) Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений. Екатеринбург: Наука, Урал. отд-е, 199 с.
- Грабежев А.И., Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Молошаг В.П., Сотников В.И., Кузнецов Н.С., Пужаков Б.А., Покровский Б.Г. (2000) Березняковское золоторудное месторождение (Южный Урал, Россия). *Геол. рудн. месторожд.*, **42**(1), 38-52.
- Замятина Д.А., Мурзин В.В. (2014) Тамуньерское месторождение золота на Северном Урале: физико-химические условия образования, источники рудного вещества и флюида, генезис. *Литосфера*, (1), 139-147.
- Знаменский С.Е., Косарев А.М., Знаменская Н.М., Тимофеев С.П., Шафигуллина Г.Т. (2017) Структурный

- контроль и геохимия даек золото-порфирового месторождения Большой Каран (Южный Урал). *Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсах АН РБ*, **24**, 39-46.
- Знаменский С.Е., Мичурин С.В., Анкушева Н.Н. (2013) Происхождение рудообразующих флюидов Орловского месторождения золота (Южный Урал). *Руды и металлы*, (4), 52-60.
- Знаменский С.Е., Холоднов В.В. (2018) Петролого-геохимические особенности рудовмещающих эффузивных и интрузивных пород Николаевского месторождения золото-порфирового типа (Южный Урал). *Литосфера*, **18**(4), 607-620.
- Исаев В.А. (2006) Структурные примеси в кварце. Ч. I. Обзор и анализ традиционных способов очистки кварца от структурных примесей. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (9), 11-23.
- Косарев А.М., Пучков В.Н., Ронкин Ю.Л., Серавкин И.Б., Холоднов В.В., Грабежев А.И. (2014) Новые данные о возрасте и геодинамической позиции медно-порфировых проявлений зоны Главного Уральского разлома на Южном Урале. *Докл. АН*, **459**(1), 62-66.
- Мансуров Р.Х. (2016) Строение минерализованных зон Петропавловского золото-порфирового месторождения (Полярный Урал). *Вестник Пермского университета. Геология*, **33**(4), 49-69.
- Прокофьев В.Ю., Афанасьева З.Б., Иванова Г.Ф., Буарон М.К., Мариньяк Х. (1994) Исследование флюидных включений в минералах Олимпиадинского Au-(Sb-W) месторождения (Енисейский край). *Геохимия*, (7), 1012-1029.
- Шишаков В.Б., Сергеева Н.Е., Суринов С.В. (1988) Вознесенское медно-порфировое месторождение на Южном Урале. *Геол. рудн. месторожд.*, (2), 85-90.
- Bau M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, **93**, 219-230.
- Bau M. (1996) Controls on the fractionation of isoivalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **123**, 323-333.
- Bau M., Möller P. (1992) Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineral. Petrol.*, **45**, 231-246.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignana-Siena, Virginia Polytechnic Institute and State University, 117-130.
- Bowers T.S. (1991) The deposition of gold and other metals: pressure-induced fluid immiscibility and associated stable isotope signatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2417-2434.
- Burke E.A.J. (2001) Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, **55**, 139-158.
- Davis D.W., Lowenstein T.K., Spenser R.J. (1990) Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and CaCl₂-NaCl-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(3), 591-601.
- Klein E.L., Harris C., Renac C., Giret A., Moura C.A.V., Fuzikawa K. (2006) Fluid inclusion and stable isotope (O, H, C, and S) constraints on the genesis of the Serrinha gold deposit, Gurupi Belt, northern Brazil. *Mineral. Depos.*, **41**, 160-178.
- Castorina F., Masi U. (2008) REE and Nd-isotope evidence for the origin siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco). *Ore Geol. Rev.*, **34**, 337-342.
- McDonough W. F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**, 223-253.
- Keller J., Hoefs J. (1995) Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites. Berlin, Springer, 123 p.
- Ohmoto H., Goldhaber MB (1997) Sulfur and carbon isotopes. *Geochem. Hydrotherm. Ore Dep. J.* Wiley and Sons, 517-611
- Ohmoto H., Rye R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N. Y., Wiley, p. 509-567.
- Plotinskaya O.Yu., Grabezhev A.I., Tessalina S., Seltmann R., Groznova E.O., Abramov S.S. (2017) Porphyry deposits of the Urals: Geological framework and metallogeny. *Ore Geol. Rev.*, **85**, 153-173.
- Rollinson H.R. (1993) Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. London: Longman Scientific and Technical, 352 p.
- Rusk B.G. (2012) Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. N. Y., Springer, 360 p.
- Rusk B.G., Lowers H.A., Reed M.H. (2008) Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology*, **36**(7), 547-550.
- Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J., Kent A. (2006) Intensity of quartz cathodoluminescence and trace content of quartz from the porphyry copper deposit in Butte, Montana. *Amer. Mineral.*, **91**, 1300-1312.
- Schwim G., Markl G. (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.*, **216**, 225-248.
- Sillitoe R.H. (2010) Porphyry Copper Systems. *Econ. Geol.*, **105**, 3-41.
- Spenser R.J., Moller N., Weare J.N. (1990) The prediction of mineral solubilities in mineral waters: a chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ system at temperatures below 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(3), 575-590.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. (2009) Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 2391-2397.
- Zheng Y.-F. (1999) Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochem. J.*, **33**, 109-126.
- Znamenskii S.E., Ankusheva N.N., Velivetskaya T.A., Shanina S.N. (2017) Composition and sources of mineral-forming fluids of the Orlovka orogenic gold deposit (Southern Urals). *Russ. Geol. Geophys.*, **58**, 1070-1080.

REFERENCES

- Bau M., Möller P. (1992) Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineral. Petrol.*, **45**, 231-246.
- Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994) Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. *Fluid inclusions in minerals: methods and applications*. Pontignana-Siena, Virginia Polytechnic Institute and State University, 117-130.
- Bowers T.S. (1991) The deposition of gold and other metals: pressure-induced fluid immiscibility and associated stable isotope signatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2417-2434.
- Burke E.A.J. (2001) Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, **55**, 139-158.
- Castorina F., Masi U. (2008) REE and Nd-isotope evidence for the origin siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco). *Ore Geol. Rev.*, **34**, 337-342.
- Davis D.W., Lowenstein T.K., Spenser R.J. (1990) Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and CaCl₂-NaCl-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(3), 591-601.
- Grabezhev A.I. (2014) UBILEE Cu-Au porphyry deposit (South Ural, Russia): SHRIMP-II U-PB-age of zircon and isotope-geochemical features of ore-bearing granitoids. *Dokl. Akad. Nauk*, **454**(3), 315-318. (In Russian)
- Grabezhev A.I., Belgorodskiy Ye.A. (1992) *Produktivnyye granitoidy i metasomatity medno-porfirovykh mestorozhdenii* [Productive granitoids and metasomatites of porphyry copper deposits]. Ekaterinburg, Nauka, Ural. otdel. Publ., 199 p. (In Russian)
- Grabezhev A.I., Sazonov V.N., Murzin V.V., Moloshag V.P., Sotnikov V.I., Kuznetsov N.S., Puzhakov B.A., Pokrovskii B.G. (2000) Bereznyakovskoye gold deposit (South Ural, Russia). *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, **42**(1), 38-52. (In Russian)
- Isaev V.A. (2006) Structural impurities in quartz. Part I. Review and analysis of traditional methods of cleaning quartz from structural impurities. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*, (9), 11-23. (In Russian)
- Keller J., Hoefs J. (1995) Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites. Berlin, Springer, 123 p.
- Klein E.L., Harris C., Renac C., Giret A., Moura C.A.V., Fuzikawa K. (2006) Fluid inclusion and stable isotope (O, H, C, and S) constraints on the genesis of the Serinha gold deposit, Gurupi Belt, northern Brazil. *Miner. Depos.*, **41**, 160-178.
- Kosarev A.M., Puchkov V.N., Ronkin Yu.L., Seravkin I.B., Kholodnov V.V., Grabezhev A.I. (2014) New data on the age and geodynamic position of porphyry-copper manifestations of the zone of the Main Ural Fault in the Southern Urals]. *Dokl. Akad. Nauk*, **459**(1), 62-66. (In Russian)
- Mansurov R.Kh. (2016) The structure of the mineralized zones of the Petropavlovsk porphyry gold deposit (Polar Urals)]. *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*, **33**(4), 49-69. (In Russian)
- McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**, 223-253.
- Ohmoto H., Goldhaber M.B. (1997) Sulfur and carbon isotopes. *Geochem. Hydrotherm. Ore Dep. J.* Wiley and Sons, 517-611.
- Ohmoto H., Rye R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N. Y., Wiley, 509-567.
- Plotinskaya O.Yu., Grabezhev A.I., Tossalina S., Seltmann R., Groznova E.O., Abramov S.S. (2017) Porphyry deposits of the Urals: Geological framework and metallogeny. *Ore Geol. Rev.*, **85**, 153-173.
- Prokofiev V.Yu., Afanasieva Z.B., Ivanova G.F., Boiron M.C., Marignac Ch. (1994) Study of fluid inclusions in minerals of the Olympiandinskoe Au-(Sb-W) deposit (Yenisey Ridge). *Geokhimiya*, (7), 1012-1029. (In Russian)
- Rollinson H.R. (1993) Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. London, Longman Scientific and Technical, 352 p.
- Rusk B.G. (2012) Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. N. Y., Springer, 360 p.
- Rusk B.G., Lowers H.A., Reed M.H. (2008) Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation. *Geology*, **36** (7), 547-550.
- Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J., Kent A. (2006) Intensity of quartz cathodoluminescence and trace content of quartz from the porphyry copper deposit in Butte, Montana. *Amer. Miner.*, **91**, 1300-1312.
- Schwim G., Markl G. (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.*, **216**, 225-248.
- Shishakov V.B., Sergeeva N.Ye., Surin S.V. (1988) Voznesenskoe porphyry copper deposit in the Southern Urals]. *Geol. Rudn. Mestorozhd.*, (2), 85-90. (In Russian)
- Sillitoe R.H. (2010) Porphyry Copper Systems. *Econ. Geol.* **105**, 3-41.
- Spenser R.J., Moller N., Weare J.N. (1990) The prediction of mineral solubilities in mineral waters: a chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ system at temperatures below 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(3), 575-590.
- Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Gorbarenko S.A. (2009) Carbon and oxygen isotope microanalysis of carbonate. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 2391-2397.
- Zamyatina D.A., Murzin V.V. (2019) Tamunier gold deposit in the Northern Urals: Physical and chemical conditions of formation, sources of ore substance and fluid, genesis. *Litosfera*, (1), 139-147. (In Russian)
- Zheng Y.-F. (1999) Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochem. J.*, **33**, 109-126.
- Znamenskii S.E., Ankusheva N.N., Velivetskaya T.A., Shanina S.N. (2017) Composition and sources of mineral-forming fluids of the Orlovka orogenic gold deposit (Southern Urals). *Russ. Geol. Geophys.*, **58**, 1070-1080.
- Znamenskiy S.Ye., Kholodnov V.V. (2018) Petrologo-geochemical features of ore-bearing effusive and intrusive rocks of the Nikolaevskiy porphyry-type gold deposit (Southern Urals). *Litosfera*, **18**(4), 607-620. (In Russian)
- Znamenskiy S.Ye., Kosarev A.M., Znamenskaya N.M., Timofeyev S.P., Shafigullina G.T. (2017) Structural control and geochemistry of the Great Karan porphyry deposits dykes (Southern Urals). *Geologiya. Izvestiya Otdeleniya nauk o Zemle i prirodnikh resursakh AN RB*, **24**, 39-46. (In Russian)
- Znamenskiy S.Ye., Michurin S.V., Ankusheva N.N. (2013) The origin of ore-forming fluids of the Orlovskoe gold deposit (Southern Urals). *Rudy i metally*, (4), 52-60. (In Russian)