

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И ИСТОЧНИКИ РУДООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ НИКОЛАЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА (Южный Урал)

С.Е. Знаменский<sup>1</sup>, Н.Н. Анкушева<sup>2,3</sup>, А.В. Сначёв<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии УФИЦ РАН, 450077, Уфа, ул. К. Маркса, 16/2, Россия

<sup>2</sup>Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, 456317, Миасс, Ильменский заповедник, 1, Россия

<sup>3</sup>Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Миасс, 456304, Миасс, ул. 8 Июля, 10, Россия

Изучены флюидные включения, элементы-примеси и изотопные соотношения кислорода, углерода и серы в минералах штокверковых сульфидно-карбонатно-кварцевых руд Николаевского месторождения золота, связанного с порфировыми интрузиями островодужной вулканотрузивной ассоциации. Установлено, что флюидные включения в кварце гомогенизируются при температурах 260—200 °С, а в кристаллизовавшемся позднее кальците — при 227—205 °С. Включения содержат К-Мг-На водно-хлоридные растворы с соленостью 4.1—9.6 мас. % NaCl-экв. Методом рамановской спектроскопии во включениях в кварце выявлены CO<sub>2</sub> (29—34 мол. %), CH<sub>4</sub> (40—55 мол. %) и N<sub>2</sub> (8—30 мол. %). По данным LA-ICP-MS, кварц обладает невысокими концентрациями Al (11.7—102 г/т) и Ti (0.05—0.64 г/т), свидетельствующими о его отложении из низкоглиноземистого слабокислого флюида при  $T < 350$  °С. Спектры распределения РЗЭ в кальците характеризуются накоплением тяжелых лантаноидов ( $La_N/Yb_N = 0.2—0.9$ ), что указывает на повышенную щелочность флюида; негативными аномалиями Ce (0.39—0.82) и положительными аномалиями Eu (1.99—5.25). Негативные аномалии Ce могут быть обусловлены взаимодействием флюида с известняками и присутствием в его составе метеорной воды. Положительные аномалии Eu отражают высокотемпературную обстановку (>250 °С), существовавшую до кристаллизации кальцита. Значения Y/Ho в кальците (28.7—54.1) позволяют предполагать присутствие во флюиде компонентов магматогенной природы и извлеченных из известняков, а также морской воды. Значения  $\delta^{18}O_{H_2O}$  (3.6—5.6 ‰) флюида свидетельствуют об участии в рудообразовании магматической и метеорной воды, а величины  $\delta^{13}C_{CO_2}$  (–4.1…1.4 ‰) флюида — углерода магматогенной природы и экстрагированного из известняков. Тяжелый изотопный состав серы пирита (6.75—9.87 ‰) и арсенипирита (8.7 ‰) может быть связан с ее мобилизацией из вмещающих пород или с вовлечением в рудогенез сульфат-иона [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> морской воды. По результатам исследований Николаевское месторождение отнесено к группе островодужных (Au ± Cu)-кварц-сульфидных месторождений переходного от порфирового к эпitherмальному типу.

*Золото-порфировое месторождение, флюидные включения, редкоземельные элементы, изотопы углерода, кислорода и серы, Южный Урал.*

### THE FORMATION CONDITIONS AND SOURCES OF ORE-FORMING FLUIDS OF THE NIKOLAEVSKOE GOLD DEPOSIT (South Urals)

S.E. Znamenskii, N.N. Ankusheva, and A.V. Snachev

We studied fluid inclusions, trace elements, and oxygen, carbon, and sulfur isotope ratios in minerals from stockwork sulfide–carbonate–quartz ores of the Nikolaevskoe gold deposit confined to volcanic island arc porphyry intrusions. The study shows that fluid inclusions in quartz were homogenized at 260–200 °C and those in later formed calcite, at 227–205 °C. The fluids contain aqueous K–Mg–Na chloride solutions with salinity of 4.1–9.6 wt. % NaCl eq. Raman spectroscopy revealed CO<sub>2</sub> (29–34 mol. %), CH<sub>4</sub> (40–55 mol. %), and N<sub>2</sub> (8–30 mol. %) in the fluids. According to LA-ICP-MS data, quartz has low contents of Al (11.7–102 ppm) and Ti (0.05–0.64 ppm), which indicates its deposition from weakly acid low-alumina fluids at <350 °C. The REE patterns of calcite show accumulation of heavy lanthanides ( $La_N/Yb_N = 0.2–0.9$ ), evident of high fluid alkalinity, and negative Ce (0.39–0.82) and positive Eu (1.99–5.25) anomalies. The negative Ce anomalies are due to meteoric water in the fluid and the fluid interaction with limestones. The positive Eu anomalies reflect the high-temperature (>250 °C) environment that existed before the calcite crystallization. The Y/Ho ratio in calcite (28.7–54.1) suggests that the fluid has magmatic components and components extracted from limestones and contains seawater. The  $\delta^{18}O_{H_2O}$  values (3.6 to 5.6 ‰) of the fluid testify to the participation of magmatic and meteoric waters in the ore formation. The  $\delta^{13}C_{CO_2}$  values (–4.1 to 1.4 ‰) point to carbon of magmatic nature and carbon extracted from limestones. The heavy sulfur isotope composition of pyrite (6.75–9.87 ‰) and arsenopyrite (8.7 ‰) might be due to sulfur supply from the host rocks or to the participation of [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> of seawater in the ore-forming process. According to the results obtained, the Nikolaevskoe gold deposit is an island arc (Au ± Cu)–quartz–sulfide deposit transitional between porphyry and epithermal types.

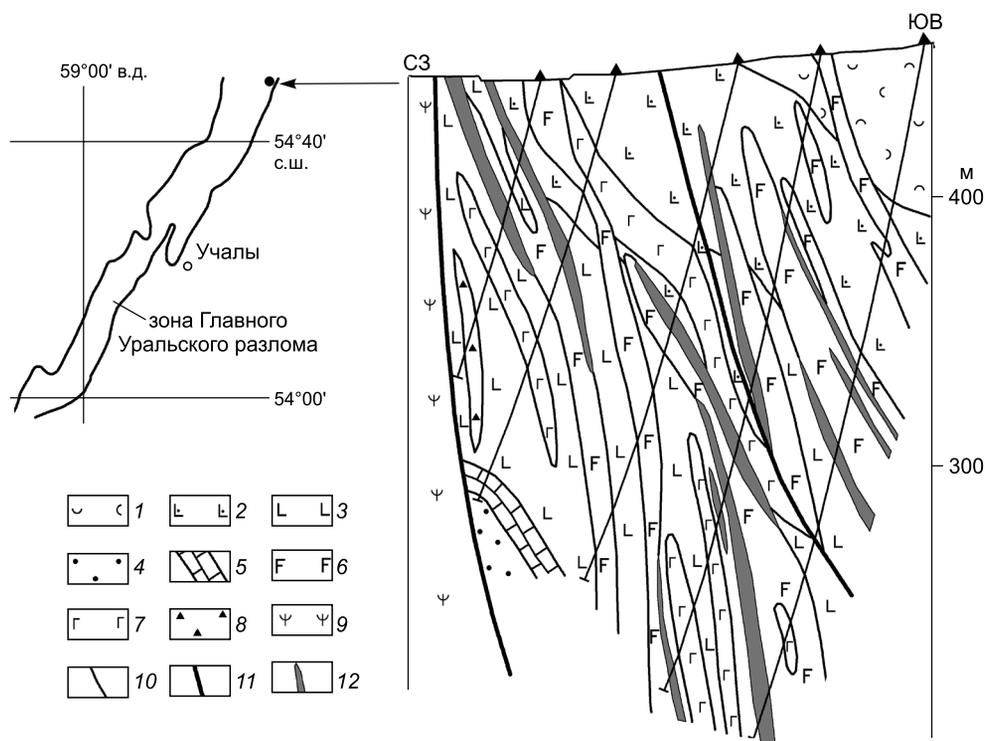
*Porphyry gold deposit, fluid inclusions, REE, carbon, oxygen, and sulfur isotopes, South Urals*

## ВВЕДЕНИЕ

Николаевское месторождение расположено в зоне Главного Уральского разлома (ГУР) на северном замыкании Магнитогорской мегазоны Южного Урала (рис. 1). По пространственной ассоциации с островодужными порфировыми интрузиями, штокверковой морфологии рудных тел и пропилиловому составу околорудных метасоматитов оно было отнесено к месторождениям редкого на Урале золото-порфирового типа [Знаменский, Холоднов, 2018]. Однако источники, физико-химические параметры и состав минералообразующих флюидов месторождения не были изучены.

Согласно Р.Х. Силлитое [Sillitoe, 2010], золото в медно-порфировых (порфирово-эпитепирмальных, по В.А. Коваленкеру [Kovalenker, 2003]) рудообразующих системах концентрируется на разных глубинных уровнях. Золоторудная минерализация может входить в состав руд порфировых и скарновых месторождений, формирующихся в гипабиссальных условиях. На субвулканическом уровне она связана с эпитепирмальными проявлениями различных типов. Золото содержат также жильные полиметаллические и кварц-сульфидные месторождения переходного от порфирового к эпитепирмальному типа [Corbett, Leach, 1998]. Р.Х. Силлитое [Sillitoe, 2010] предложил называть их субэпитепирмальными. На удалении от порфировых интрузий в карбонатных породах нередко развита гидротермально-метасоматическая Zn-Pb-Ag ± Au (Cu) минерализация. Выяснение факторов, ведущих к образованию в порфирово-эпитепирмальных системах золотого оруденения различных типов, является весьма актуальной задачей.

Николаевское месторождение, как и подавляющее большинство известных в Магнитогорской мегазоне Cu (±Au, Mo)-порфировых месторождений, соответствует диоритовой модели порфировых систем [Грабежев и др., 2017]. В то же время оно заметно отличается от других объектов порфирового семейства по петролого-геохимическим особенностям рудоносных интрузий и геодинамическим условиям формирования. По современным представлениям [Plotinskaya et al., 2017], образование Cu (±Au, Mo)-порфировых месторождений происходило в Магнитогорской мегазоне на двух стадиях ее развития: 1) островодужной в среднем девоне (Cu-порфировые Салаватское, Вознесенское, Cu-Au-порфировое Медногорское и другие месторождения); 2) ранней коллизии девонской островной дуги с краем



**Рис. 1. Геологический разрез Николаевского месторождения по пр. Н-7 (составлен с использованием данных Учалинского филиала ОАО «Башкиргеология»).**

1 — слоистые туфы и тефroidы основного состава; 2 — пироксен-плаггиофировые, иногда плаггиофировые базальты и их туфы; 3 — плаггиофировые базальты с подчиненными прослоями туфов основного состава; 4 — глинисто-кремнистые сланцы, вулканомиктовые алевролиты, песчаники и гравелиты; 5 — органогенные известняки; 6 — дайки долерит-порфировов и габбро-диорит-порфировов; 7 — габбро; 8 — магматогенные брекчии габбро-диорит-порфировов; 9 — серпентиниты; 10 — геологические границы; 11 — разломы; 12 — рудные тела.

Восточно-Европейской платформы в позднедевонско-раннекаменноугольное время (Au-порфировое Юбилейное месторождение, Mo-порфировые Верхнеуральское и Моссовское рудопроявления). Продуктивные интрузии гранитоидов, за исключением субщелочных массивов, вмещающих Mo-порфировую минерализацию, как правило, имеют известково-щелочной состав [Грабежев, 2009].

Николаевское месторождение связано с островодужной вулканоконтинентальной ассоциацией, объединяющей низкокальциевые магматиты преимущественно основного состава, принадлежащие толеитовой и переходной от толеитовой к известково-щелочной петрохимическим сериям [Знаменский, Холоднов, 2018]. По геохимическим параметрам породы золотоносной ассоциации близки к вулканитам баймак-бурибаевской свиты ( $D_1e_2$ ), датированным по конодонтам на многих участках в северной части зоны ГУР на Южном Урале [Маслов, Артюшкова, 2010], и относятся к их возрастным аналогам. Вулканогенные комплексы баймак-бурибаевской свиты, слагающие фронтальную палеоостровную дугу [Косарев и др., 2005], в южных районах Магнитогорской мегазоны вмещают колчеданные месторождения (Гай, Бакр-Тау и др.). Предполагается, что Николаевское месторождение сформировалось в зоне сочленения северного замыкания фронтальной дуги с задуговым бассейном [Знаменский, Холоднов, 2018]. В этой зоне в позднеэмское время господствовал геодинамический режим относительного сжатия, благоприятный для формирования порфирового оруденения [Sillitoe, 2000].

С целью выяснения физико-химических условий формирования в колчеданосных комплексах золотого оруденения, состава и возможных источников минералообразующих флюидов нами на Николаевском месторождении изучены флюидные включения, элементы-примеси и изотопные соотношения углерода, кислорода и серы в минералах руд.

### КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Николаевское месторождение приурочено к тектоническому блоку осадочных и вулканогенных пород, залегающему среди меланжированных серпентинитов. В основании рудовмещающего разреза залегает пачка слоистых глинисто-кремнистых сланцев, известняков и вулканомиктовых пород (см. рис. 1). Вышележащая часть сложена плагиофировыми и пироксен-плагиофировыми базальтами, туфами и тефроидами основного состава. Стратифицированные отложения прорваны телами крупнозернистых габбро и более поздними многочисленными дайками плагиофировых долерит-порфиритов, мелкозернистых габбро-диорит-порфиритов и их магматогенных брекчий. Эффузивные и интрузивные породы, обладающие геохимическими характеристиками надсубдукционных образований, по химическому составу близки между собой и объединяются в вулканоконтинентальную ассоциацию [Знаменский, Холоднов, 2018].

Рудные тела Николаевского месторождения представляют собой линейные сульфидно-карбонатно-кварцевые штокверки (рис. 2), локализованные главным образом в эндо- и экзоконтактных зонах даек долерит-порфиритов, габбро-диорит-порфиритов и магматогенных брекчий. Методом LA-ICP-MS установлено, что карбонат в рудных прожилках представлен (мас. %) кальцитом ( $CaO = 51.9—56.38$ ,  $MgO = 0.05—0.13$ ,  $FeO = 0.07—0.18$ ,  $MnO = 0.25—0.6$ ,  $SrO = 0.13—0.43$ ,  $BaO \leq 0.0005$ ,  $PbO \leq 0.0002$ ,  $ZnO \leq 0.0001$ ,  $n = 14$  анализов). Среди сульфидов преобладает пирит. В подчиненном количестве присутствуют пирротин, арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит, самородное тонкодисперсное золото и, возможно, теннантит. Количество сульфидов не превышает 10 об. %.

Рудовмещающие породы, включая дайки, подверглись дорудной пропилитизации (ассоциация актинолита, эпидота, хлорита и пирита) (рис. 3). Метасоматические изменения этого типа происходят при температурах выше  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  [Метасоматизм..., 1998]. Золоторудная минерализация сопровождается пропилитами более низкотемпературной альбит-хлоритовой фации. В состав околорудных метасоматитов входят альбит, хлорит, кальцит, кварц, пренит и местами серицит и биотит. По данным А.И. Грабежева и Е.А. Белгородского [1992], метасоматиты пропилитового типа являются отличительной особенностью порфировых проявлений зоны ГУР, связанных с низкокальциевыми гранитоидами. На Николаевском месторождении довольно широко развиты послерудные кварц-карбонатные и карбонатные прожилки. Рудовмещающий разрез нарушен разло-

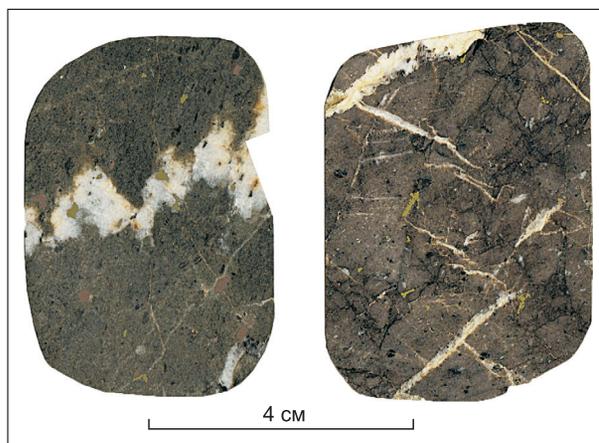
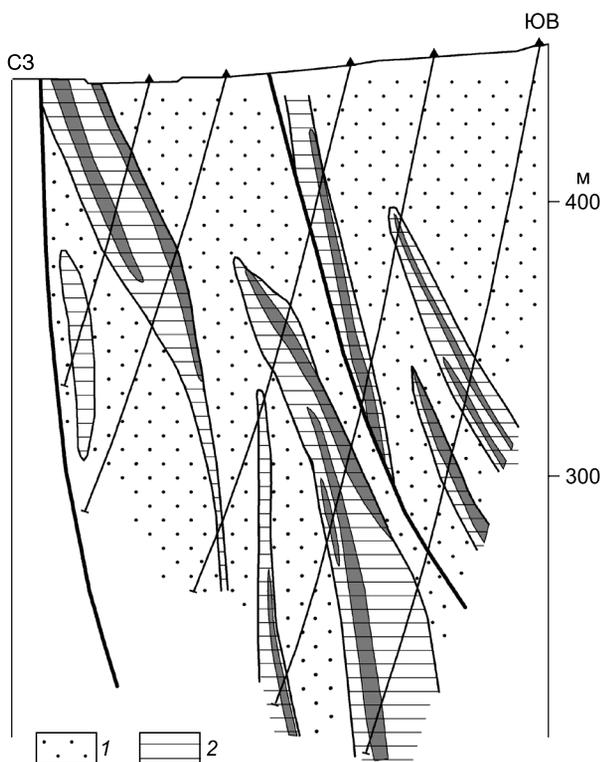


Рис. 2. Прожилковые сульфидно-карбонатно-кварцевые руды Николаевского месторождения.



**Рис. 3. Метасоматическая зональность по пр. Н-7.**

1 — дорудные пропилиты эпидот-актинолитовой фации; 2 — околорудные пропилиты альбит-хлоритовой фации. Остальные усл. обозн. см. на рис. 1.

мами надвигового типа, по-видимому, сформированными в позднем палеозое на коллизионной стадии развития зоны ГУР.

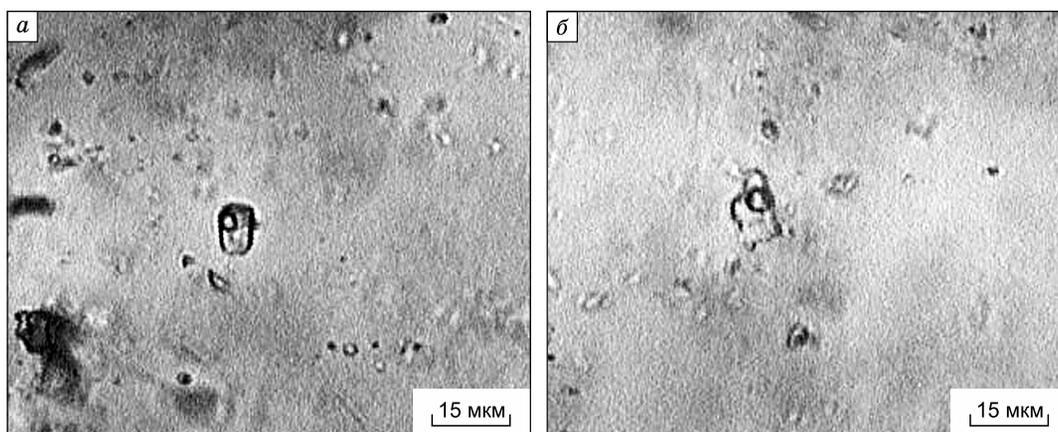
По результатам поисковых работ, выполненных в 2007—2009 гг. ОАО «Башкиргеология», прогнозные ресурсы Николаевского месторождения по категории  $P_1$  оценены в 9.5 т при среднем содержании золота 6.01 г/т. Содержание серебра в рудах не превышает 3.9 г/т, составляя в среднем 1.28 г/т. Концентрации Cu и Mo в рудах не определялись.

### ФЛОИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

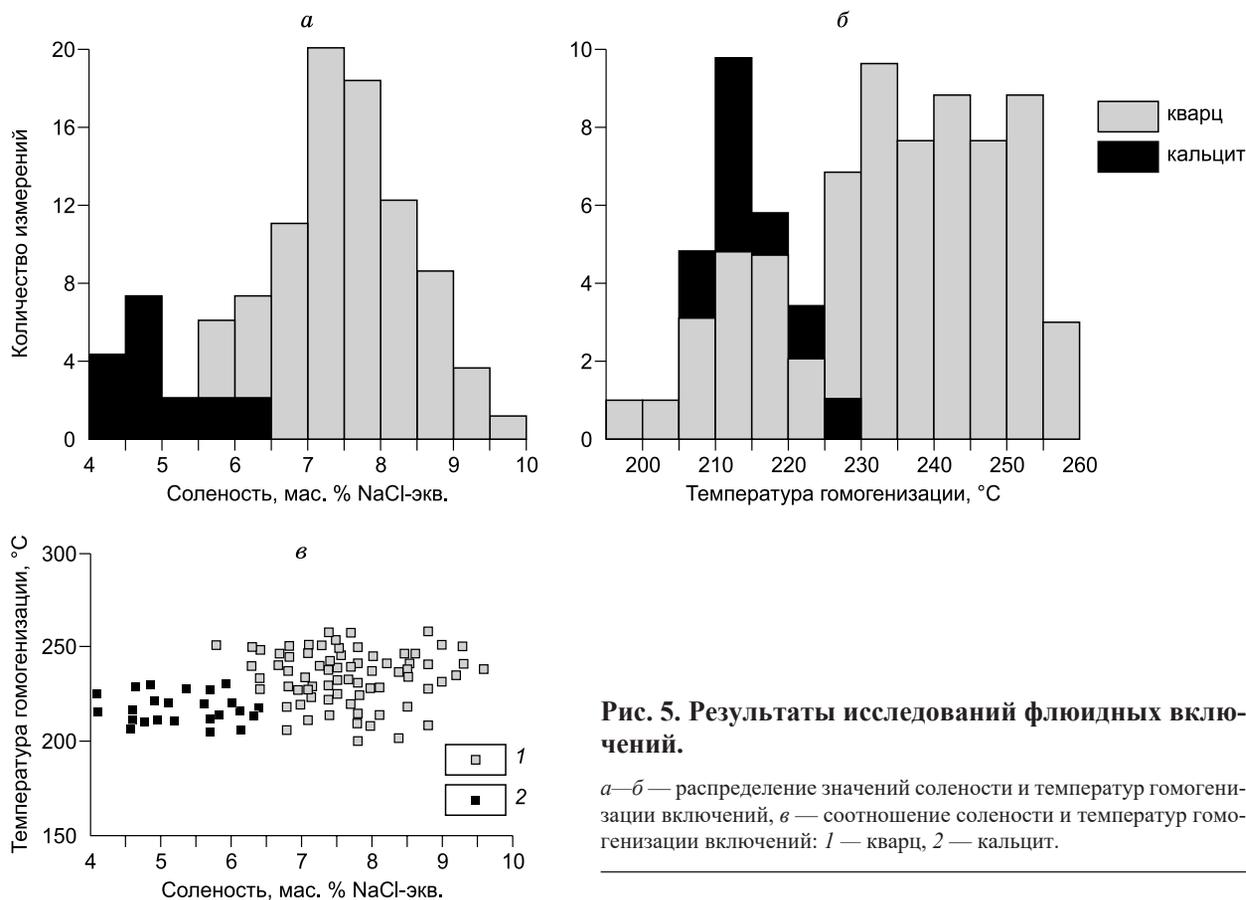
Проведены термометрические исследования флюидных включений в кварце и кальците золотоносных сульфидно-карбонат-кварцевых прожилков. Кроме того, методом рамановской спектроскопии определен газовый состав индивидуальных флюидных включений в кварце.

**Термометрические исследования.** Анализ проводился 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  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  в интервале  $-20 \dots +80^\circ\text{C}$  и  $\pm 1^\circ\text{C}$  — за пределами этого интервала. Солевой состав растворов оценивался по температурам эвтектик [Davis et al., 1990; Spencer et al., 1990]. Температуры гомогенизации включений фиксировались в момент растворения газовой фазы при нагревании шлифа в термокамере. Концентрации солей в растворах включений определены по температурам плавления последних кристаллических фаз во включениях с использованием [Bodnar, Vityk, 1994]. Проанализировано более 100 включений в кварце и в кальците. Обработка результатов выполнена в программе Statistica 6.1.

В кварце Николаевского месторождения изучены первичные и псевдотричные двухфазные флюидные включения размером 10—20 мкм уплощенной, часто удлиненной формы без отростков с элементами кристаллографических граней (рис. 4). Объем газовой фазы во включениях достигает 20—30 %. Кроме того, выявлены вторичные включения, которые располагаются в виде цепочек или скоплений вдоль трещин. Первичные и псевдотричные включения в кварце имеют сходные термобарогео-



**Рис. 4. Флюидные включения в кварце (а) и кальците (б).**



**Рис. 5. Результаты исследований флюидных включений.**

*а–б* — распределение значений солености и температур гомогенизации включений, *в* — соотношение солености и температур гомогенизации включений: 1 — кварц, 2 — кальцит.

химические характеристики и содержат растворы с температурами эвтектики от  $-31.0$  до  $-37.8$  °C ( $n = 80$ ), что свидетельствует о присутствии водно-солевого раствора состава  $MgCl_2-NaCl-H_2O$ . Отдельные флюидные включения этой же ассоциации содержат растворы с температурами эвтектики  $-23... -24$  °C ( $n = 15$ ). Эти температуры близки к температурам плавления эвтектик водно-солевых растворов состава  $NaCl-H_2O$  с примесью KCl. Концентрации солей составляют  $5.8-9.6$  мас. % NaCl-экв. с пиком значений на гистограмме  $7-8$  мас. % NaCl-экв. (рис. 5). Включения гомогенизировались в жидкую фазу при температурах от  $200$  до  $260$  °C. Распределение температур гомогенизации на гистограмме полимодальное с широким пиком  $230-250$  °C.

В кальците из рудных прожилков, образующем скрытокристаллические агрегаты и тонкие прожилки, секущие зерна кварца, также выявлены двухфазные флюидные включения размером до  $5$  мкм (см. рис. 4). Они имеют округлую форму и образуют группы по  $3-4$  включения. Температуры эвтектики растворов включений варьируют в интервале от  $-23$  до  $-23.7$  °C ( $n = 10$ ), что отражает присутствие в растворе солевой системы  $NaCl-H_2O-KCl$ . Концентрации солей составили  $4.1-6.4$  мас. % NaCl-экв. Пик значений солености приходится на интервал  $4.5-5$  мас. % NaCl-экв. (см. рис. 5). Гомогенизация включений происходила при  $205-227$  °C с пиком значений на гистограмме  $210-215$  °C.

**Газовый состав включений в кварце.** Определение газового состава флюида во включениях в кварце выполнено с использованием рамановского спектрометра Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus VX-FM (объектив MPlan N  $\times 100$ ), 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 спектрам рамановского рассеяния [Burke, 2001] во включениях в кварце идентифицированы  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  в следующих соотношениях:  $CO_2$  (от  $29.3$  до  $34.4$  мол. %),  $CH_4$  (от  $40.2$  до  $55.4$  мол. %),  $N_2$  (от  $8.6$  до  $30.5$  мол. %) (табл. 1).

Таблица 1. Расчетные значения мольной доли компонентов  $X_a$  (мол. %) флюидных включений в кварце

№ образца	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$	$x_{N_2} \pm \Delta x_{N_2}$	$x_{CH_4} \pm \Delta x_{CH_4}$
Н-5	$29.3 \pm 9.4$	$30.5 \pm 12.4$	$40.2 \pm 9.9$
Н-7	$34.4 \pm 5.5$	$8.6 \pm 4.2$	$55.4 \pm 4.5$

## СУЛЬФИДНО-КАРБОНАТНО-КВАРЦЕВЫЕ ПРОЖИЛКИ

**Элементы-примеси в кварце** сульфидно-карбонатно-кварцевых прожилков определялись методом лазерной абляции на масс-спектрометре Agilent 7700× с программным комплексом MassHunter и лазерной приставкой 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/см<sup>2</sup>, частота повторения импульсов 10—15 Гц. 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: РЧ — мощность — 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 применяли международные стандарты стекол — NIST SRM-612 и USGS BCR-2g. Расчет производился в программе Iolite с использованием <sup>29</sup>Si в качестве стандарта. Для исследований использованы два образца, в каждом из которых изучено по 5 зерен кварца.

В кварце установлены следующие элементы-примеси: Li, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, W и Pb (табл. 2). Основными примесями (г/т) являются Na (15.7—62.0), Al (11.7—102), P (25.7—38.3), K (4.44—49.0), Ca (33—64) и в некоторых пробах Fe (до 113 г/т) и Cu (до 58 г/т). Изучение химического состава кварца методом лазерной абляции выполнено впервые на месторождениях золота Южного Урала.

**Определение редкоземельных элементов и иттрия** в кальците сульфидно-карбонатно-кварцевых прожилков выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELAN 9000 фирмы Perkin Elmer в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург, аналитик Д.В. Киселева). Нормирование производилось на хондрит CI [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. 3.

Кальцит имеет следующие содержания РЗЭ, Y (г/т) и значения геохимических коэффициентов:  $\sum РЗЭ = 1.19—10.88$ ,  $Y = 0.91—11.64$ ,  $La_N/Yb_N = 0.2—0.9$ ,  $La_N/Lu_N = 0.07—1.07$ ,  $Eu/Eu^* = 1.99—5.25$ ,  $Ce/Ce^* = 0.39—0.82$ ,  $Y/Ho = 28.7—54.1$ .

**Изотопный состав углерода и кислорода кальцита сульфидно-карбонатно-кварцевых прожилков.** Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ

Таблица 2. Содержание (г/т) элементов-примесей в кварце

Элемент	Н-5-1	Н-5-2	Н-5-3	Н-5-4	Н-5-5	Н-7-1	Н-7-2	Н-7-3	Н-7-4	Н-7-5
Li	1.28	2.71	0.81	0.57	1.39	1.04	0.39	0.73	1.09	0.67
Na	35.2	62	24.7	40.7	23.8	21.4	27.2	15.7	46.1	26.5
Mg	2.86	3.25	0.56	1.21	1.93	0.36	3.9	0.53	0.33	1.11
Al	50	55.5	45.8	34.2	54.7	71.8	102	11.7	76.3	12.1
P	36.5	35.8	36.2	35.2	36.9	31.5	29.9	26.5	25.7	38.3
K	19.6	22.8	11.1	14.3	15.8	32.5	49	4.44	37.1	6.49
Ca	49	37	33	37	49	50	64	54	48	44
Sc	2.42	2.4	2.42	2.26	2.37	2.36	2.1	2.24	2.14	2.18
Ti	0.41	0.41	0.36	0.23	0.44	0.33	0.64	0.051	0.197	0.087
V	0.012	0.029	0.003	<0.002	<0.001	<0.004	0.23	0.003	0.003	0.006
Cr	0.72	1.94	0.72	0.48	0.53	0.28	1.23	0.49	0.53	0.5
Mn	0.017	0.008	0.008	0.016	0.03	<0.009	<0.003	0.027	0.055	0.017
Fe	<0.18	<0.13	<0.69	<0.36	0.17	73	113	51,5	55	67.9
Ni	0.51	0.46	0.282	0.36	0,3	0,26	0.28	0.3	0.32	0.33
Cu	0.038	0.148	0.148	0.227	0.093	31	58	23	24.8	37.1
Zn	0.43	0.49	0.136	0.15	0.17	0.56	1.55	0.34	0.36	0.67
Ge	0.47	0.55	0.45	0.48	0.44	1.63	1.46	1.04	1.52	0.95
As	0.62	0.48	0.48	0.7	0.54	1.14	2.77	1.11	1.32	1.24
Sr	0.112	0.052	0.096	0.087	0.106	0.037	0.112	0.048	0.05	0.083
Mo	<0.016	0.001	<0.012	0.003	<0.001	<0.007	0.009	<0.016	<0.012	<0.014
Ag	0	<0.003	0.009	0.006	0.007	0.006	0.052	0.002	0.016	0.084
Cd	0.183	0.049	0.026	0.068	0.043	0.049	0.112	0.047	0.146	0.082
Sn	0.132	0.168	0.184	0.163	0.179	0.144	0.173	0.142	0.107	0.132
Sb	0.175	0.298	0.282	0.215	0.209	0.258	0.138	0.025	0.124	0.062
Ba	1.2	0.72	0.89	0.6	0.85	0.64	1.38	0.19	0.64	0.247
W	0.009	0.013	0.014	0.028	0.003	0.003	0.025	<0.003	0.005	0.013
Pb	0.117	0.119	0.067	0.046	0.043	0.073	0.081	0.037	0.063	0.056

Таблица 3. Содержание (г/т) редкоземельных элементов в кальците

Элемент	Н-1	Н-2	Н-3	Н-4	Н-5	Н-6	Н-7	Н-9	Н-10
La	0.04	0.79	0.32	0.31	0.76	0.12	0.1	0.51	0.14
Ce	0.11	1.69	0.58	0.72	1.53	0.19	0.21	0.52	0.19
Pr	0.02	0.26	0.13	0.15	0.27	0.04	0.04	0.17	0.05
Nd	0.12	1.43	0.81	0.86	1.21	0.21	0.22	0.93	0.31
Sm	0.06	0.52	0.33	0.36	0.41	0.07	0.08	0.35	0.13
Eu	0.26	1.25	0.64	0.91	0.42	0.09	0.08	0.39	0.31
Gd	0.15	0.84	0.59	0.60	0.61	0.15	0.1	0.67	0.27
Tb	0.03	0.14	0.11	0.11	0.13	0.03	0.02	0.11	0.05
Dy	0.20	0.99	0.72	0.75	0.95	0.26	0.13	0.76	0.42
Ho	0.05	0.28	0.16	0.16	0.24	0.06	0.03	0.20	0.11
Er	0.17	1.06	0.48	0.43	0.71	0.21	0.08	0.68	0.4
Tm	0.02	0.17	0.07	0.06	0.1	0.03	0.01	0.11	0.07
Yb	0.12	1.25	0.33	0.31	0.76	0.21	0.08	0.78	0.5
Lu	0.06	0.21	0.04	0.04	0.12	0.03	0.01	0.13	0.09
∑PЗЭ	1.37	10.88	5.31	5.77	8.22	1.7	1.19	6.31	3.04
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	0.24	0.45	0.7	0.72	0.72	0.41	0.9	0.47	0.2
La <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	0.43	0.98	0.63	0.56	1.2	1.11	0.81	0.94	0.69
Gd <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	1.03	0.55	1.48	1.6	0.97	0.59	1.03	0.71	0.45
La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	0.07	0.4	0.86	0.83	0.68	0.43	1.07	0.42	0.17
Eu/Eu*	5.25	3.94	3.18	3.96	1.99	2.21	2.08	2.18	3.56
Ce/Ce*	0.80	0.82	0.61	0.46	0.82	0.63	0.73	0.39	0.53
Y	1.63	11.64	4.59	8.65	7.03	2.23	0.91	8.69	4.61
Y/Ho	32.6	41.2	28.7	54.1	29.3	37.2	30.3	43.5	41.9

Таблица 4. Изотопный состав углерода и кислорода в кальците и равновесном с ним флюиде

№ образца	δ <sup>13</sup> C ‰, PDB	δ <sup>18</sup> O ‰, SMOW	δ <sup>13</sup> C <sub>CO<sub>2</sub></sub> ‰, PDB	δ <sup>18</sup> O <sub>H<sub>2</sub>O</sub> ‰, SMOW
Н-1*	-4.5*(-4.4)	12.1*(12.3)	-3.6*(-3.5)	3.8*(4.0)
Н-2*	-2.0	11.9	-1.1	3.6
Н-3*	-1.3	13.0	-0.4	4.7
Н-4*	0.5	11.9	1.4	3.6
Н-16*	-4.0	13.9	-3.1	5.6
Н-7	-2.2	12.7	-1.3	4.4
Н-13	-5.0	12.5	-4.1	4.2
Н-14	-4.4	13.3	-3.5	5.0
Н-15	-0.9	13.3	0	5.0

\* Анализы выполнены в ИГ Коми УрО РАН, остальные – в ДВГИ ДВО РАН.

УрО РАН на масс-спектрометре DELTA V Advantage, а также в аналитическом центре Дальневосточного геологического института ДВО РАН на изотопном масс-спектрометре MAT 253. Точность определений δ<sup>13</sup>C и δ<sup>18</sup>O в первой лаборатории составляла ±0.2 ‰, во второй ≤0.1 ‰. Результаты измерений δ<sup>13</sup>C и δ<sup>18</sup>O (табл. 4) даны в отношении к международным стандартам PDB и SMOW соответственно. Для контроля сходимости результатов в пр. Н-1 изотопный состав углерода и кислорода определен в обеих лабораториях. Различия в полученных результатах сопоставимы с аналитической погрешностью.

Изотопные соотношения кислорода в кальците золотоносных сульфидно-карбонатно-кварцевых прожилков варьируют в интервале от 11.9 до 13.9 ‰, а углерода — от -5.0 до 0.5 ‰. Значения δ<sup>18</sup>O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> рудообразующего флюида, рассчитанные для температуры гомогенизации флюидных включений в кальците 230 °C [Zheng, 1999], составили 3.6—5.6 ‰. Величины δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub></sub> флюида, равновесного с кальцитом при температуре 230 °C [Ohmoto, Rye, 1979], изменяются от -4.1 до 1.4 ‰.

**Изотопный состав серы сульфидов сульфидно-карбонатно-кварцевых прожилков.** Стабильные изотопы серы изучены в пирите и арсенопирите золотых руд (табл. 5). Определения изотопного состава серы выполнены на масс-спектрометре Delta<sup>PLUS</sup> Advantage, со-

Таблица 5. Изотопный состав серы в сульфидах

№ образца	Минерал	δ <sup>34</sup> S ‰, CDT
Н-5	Пирит	6.88
Н-6	»	7.40
Н-7	»	9.20
Н-8	»	9.87
Н-9	»	6.95
Н-10	»	6.75
Н-12	»	7.82
Н-11	Арсенопирит	8.70

пряженным с элементарным анализатором Flash EA 1112 и интерфейсом ConFlo III в Институте минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (г. Миасс, аналитик С.А. Садыков). Погрешность определений  $\delta^{34}\text{S}$  составила 0.27 ‰. Результаты измерений даны относительно международного стандарта CDT. Согласно полученным данным, значения  $\delta^{34}\text{S}$  в пирите составляют 6.75–9.87 ‰, в арсенопирите — 8.7 ‰.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Результаты термобарогеохимических исследований показали, что флюидные включения в кварце Николаевского месторождения гомогенизируются при температурах 260–200 °С, а в кристаллизовавшемся позднее кальците — при температурах 227–205 °С. В изученных образцах трехфазных включений с жидкой углекислотой не обнаружено, что не позволило ввести поправку на давление для температуры гомогенизации и установить истинную температуру минералообразования. Микротермометрические данные хорошо согласуются с температурой формирования околорудных пропилитов альбит-хлоритовой фации, которая составляет 200–250 °С [Метасоматизм..., 1998]. Исходя из этого мы считаем, что температура гомогенизации включений близка к истинной температуре минералообразования. По-видимому, в зонах биотитизации температура в околорудном ореоле была выше. Например, в современных геотермах биотит устойчив в интервале температур 280–340 °С [Reyes, 1998]. В целом температуры образования околорудных метасоматитов, а также карбонат-кварцевых прожилков соответствуют уровню мезозоны. Отложение кварца и кальцита происходило из К-Mg-Na водно-хлоридных флюидов, обладавших невысокой соленостью (4.1–9.6 мас. % NaCl-экв.). По данным рамановской спектроскопии минералообразующий флюид содержит  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

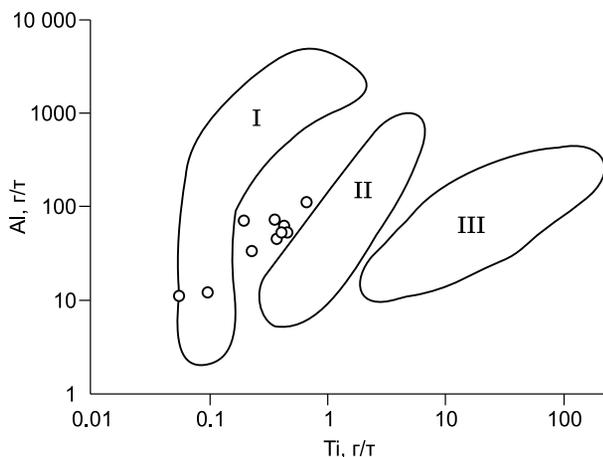
С помощью высокочувствительного метода LA-ICP-MS установлено, что рудный кварц характеризуется невысокими содержаниями алюминия (11.7–102 г/т) и титана (0.051–0.64 г/т). Согласно результатам моделирования [Rusk et al., 2008], концентрации алюминия в кварце отражают растворимость этого элемента в гидротермальном флюиде, которая контролируется рН флюида. При относительно невысоких температурах общая тенденция заключается в падении концентраций Al в кварце при увеличении рН флюида. Результаты исследований дают основание предполагать, что кварц Николаевского месторождения кристаллизовался из низкоглиноземистого слабокислого флюида.

Концентрации Ti в кварце являются функцией температуры флюида и закономерно повышаются при ее увеличении [Rusk et al., 2006; Wark, Watson, 2006]. Эмпирически установлено, что содержания титана менее 10 г/т характерны для гидротермального кварца, формирующегося при  $T < 350$  °С [Rusk et al., 2008]. По-видимому, низкие содержания Ti в рудном кварце Николаевского месторождения в значительной мере обусловлены невысокой температурой его кристаллизации.

Количественные соотношения алюминия и титана в кварце могут быть использованы для оценки (вероятно, предварительной) формационной принадлежности месторождений. Б.Г. Раском [Rusk, 2012] предложена диаграмма для разделения по этому показателю эпитермальных, орогенных золоторудных (мезотермальных) и порфириковых месторождений (рис. 6). На диаграмме Al—Ti точки составов кварца Николаевского месторождения концентрируются между полями мезотермальных и эпитермальных месторождений, частично попадая в поле последних.

К числу информативных индикаторов процессов гидротермального рудогенеза относятся модели распределения РЗЭ и Y в кальците, так как лантаноиды и иттрий имеют близкие к кальцию ионные радиусы и могут замещать его в кристаллической решетке этого минерала.

Кальцит Николаевского месторождения обладает невысокими концентрациями РЗЭ (1.19–10.88 г/т). Спектры распределения РЗЭ, нормированные на хондрит, отличаются накоплением тяжелых лантаноидов ( $\text{La}_N/\text{Yb}_N = 0.2–0.9$ ) (рис. 7), что характерно для карбоната, кристаллизующегося из флюида повышенной щелочности и обогащенного комплексообразующими лигандами [Schwinn,



**Рис. 6. Диаграмма Al—Ti для кварца Николаевского месторождения.**

Римскими цифрами обозначены поля составов рудного кварца эпитермальных (I), орогенных золоторудных (II) и порфириковых (III) месторождений [Rusk, 2012].

Данные по Николаевскому месторождению показаны полыми кружками.

**Рис. 7. Графики распределения РЗЭ в кальците.**

Markl, 2005]. Судя по значениям  $La_N/Lu_N (<1)$ , ведущую роль во фракционировании РЗЭ во флюиде играл механизм комплексообразования [Bau, 1991].

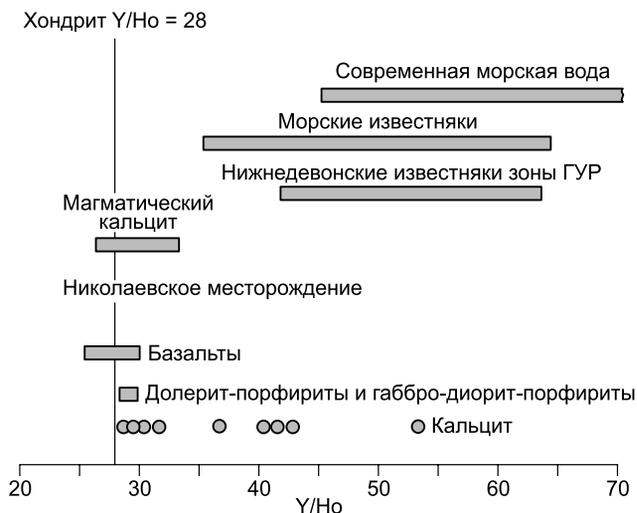
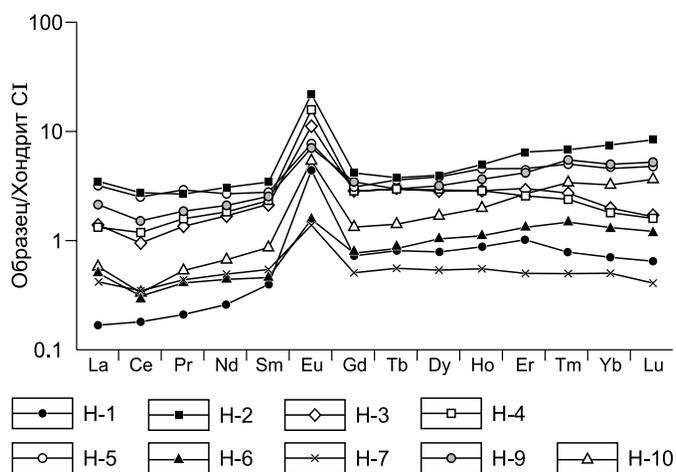
На спектрах распределения РЗЭ отчетливо выражены положительные аномалии Eu (1.99—5.25) и отрицательные аномалии Ce (0.39—0.82). Положительные аномалии Eu свидетельствуют о том, что кальцит кристаллизовался в низкотемпературной обстановке (<250 °С) из гидротермальных растворов, которые приобрели спектры распределения РЗЭ

в процессе взаимодействия порода/флюид в высокотемпературной обстановке (>250 °С), существовавшей до кристаллизации кальцита [Bau, Möller, 1992; Castorina, Masi, 2008; Знаменский и др., 2017], скорее всего, на стадии формирования дорудных актинолит-эпидотовых пропилитов. В высокотемпературных условиях во флюиде доминировал  $Eu^{2+}$ , который при понижении температуры был окислен до  $Eu^{3+}$ . При этом общее его количество во флюиде не изменилось. По сравнению с двухвалентной формой  $Eu^{3+}$  имеет меньший ионный радиус и обладает большей способностью входить в кристаллическую решетку кальцита. Это и обусловило появление на спектрах распределения РЗЭ положительных аномалий европия.

Позитивные аномалии Eu, сочетающиеся с негативными аномалиями Ce, указывают на изменение окислительно-восстановительных условий в процессе миграции и эволюции флюида. Отрицательные аномалии Ce могут быть обусловлены рядом факторов. Возможно, они являются результатом взаимодействия минералообразующего флюида с морскими известняками, присутствующими в разрезе месторождения. 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]. При этом происходит деплетация легких редких земель, так как по сравнению с ними тяжелые лантаноиды образуют более устойчивые комплексные соединения. Обогащение кальцита Николаевского месторождения тяжелыми лантаноидами может служить индикатором такого взаимодействия.

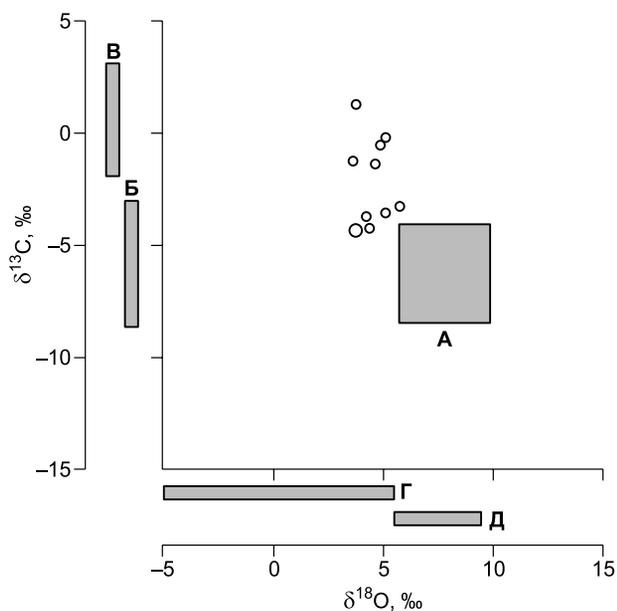
Кроме того, в гидротермальную систему месторождения, по всей вероятности, вовлекались метеорные воды, хондрит-нормированные графики распределения РЗЭ в которых отличаются наличием отрицательных аномалий Ce [Elderfield et al., 1990].

О возможных источниках рудообразующих флюидов позволяют судить величина отношения Y/No в минералах руд [Bau, 1996; Bao et al., 2008; и др.]. Значения Y/No в кальците Николаевского месторождения варьируют в широких пределах от 28.7 до 54.1. Часть из них попадает в интервал величин Y/No магматического кальцита и рудоносных даек долерит-порфиритов и габбро-диорит-порфиритов Николаевского месторождения, а другая — в интервал значений Y/No морских карбонатов, в том числе и нижнедевонских известняков зоны ГУР, а также морской воды (рис. 8). Полученные данные позволяют предполагать участие в формировании кальцита Николаевского месторождения компонентов как магматогенной природы, так и извлеченных из известняков. По-видимому, в процессах минералобразования участвовала так-



**Рис. 8. Величина отношений Y/No в кальците.**

Значения Y/No в хондрите, магматическом кальците, морских известняках, современной морской воде, по [Bau, 1996], в нижнедевонских известняках зоны ГУР, по [Знаменский и др., 2013], базальтах, долерит-порфиритах и габбро-диорит-порфиритах Николаевского месторождения, по [Знаменский, Холоднов, 2018].



**Рис. 9. Изотопный состав углерода и кислорода минералообразующего флюида в равновесии с кальцитом.**

А — поле карбонатов [Keller, Hoefs, 1993]; изотопные составы: Б — углерода магматического или глубинного корового флюида [Taylor, 1986], В — морских известняков, Г — кислорода метеорной воды, Д — кислорода магматической воды [Rollinson, 1993]. Данные по Николаевскому месторождению показаны полыми кружками.

же морская вода, захороненная в порых пород. Накопление вулканогенных и осадочных пород Николаевского месторождения происходило в подводных условиях в пределах энсиматической островной дуги, формировавшейся в Палеоуральском океаническом бассейне [Пучков, 2010]. Поэтому присутствие в рудовмещающих породах океанической воды представляется весьма вероятным.

Значения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в кальците Николаевского месторождения варьируют в интервале от 11.9 до 13.9 ‰ и от -5.0 до +0.5 ‰ соответственно (см. табл. 4). Судя по модельным величинам  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  флюида (3.6—5.6 ‰) в равновесии с кальцитом при температуре 230 °С (максимальной температуре гомогенизации флюидных включений в кальците), в его состав, по крайней мере, во время отложения кальцита входила смесь метеорной и магматической воды (рис. 9). Как уже отмечалось выше, на присутствие во флюиде метеорных вод указывают отрицательные аномалии Се на спектрах распределения РЗЭ в кальците. Судя по небольшой величине аномалий Се, ее доля, по-видимому, была незначительной.

Изотопный состав углерода углекислоты флюида, равновесного с кальцитом при температуре 230 °С, свидетельствует об участии в рудообразовании наряду с магматическим углеродом ( $\delta^{13}\text{C} = -4.1 \dots -3.5$  ‰) углерода, извлеченного из вмещающих пород, по-видимому, главным образом из известняков ( $\delta^{13}\text{C} = -1.3 \dots +1.4$  ‰). Результаты изотопных исследований хорошо согласуются с приведенными выше данными по распределению РЗЭ и Y в кальците.

Изотопные соотношения серы в пирите Николаевского месторождения составляют 6.75—9.87 ‰, в арсениопирите — 8.70 ‰ (см. табл. 5). Тяжелый изотопный состав серы может быть связан с ее мобилизацией из вмещающих осадочных пород и известняков, которые содержали морские сульфаты, или с вовлечением в рудогенез сульфат-иона  $[\text{SO}_4]^{2-}$  морской воды, захороненной в порых. Следует отметить, что на другом золото-порфировом объекте Южного Урала — Юбилейном месторождении — пирит также обогащен тяжелым изотопом серы (8.5—9.0 ‰), что, по мнению А.И. Грабежева [2014], свидетельствует об изотопном обмене флюида с вмещающими породами.

Таким образом, золоторудная минерализация Николаевского месторождения сформировалась в мезотермальных условиях. В рудообразовании участвовали флюиды преимущественно магматической природы с подчиненным количеством метеорной воды и, по-видимому, морской воды, захороненной в порых пород. Установлены геохимические признаки взаимодействия флюида с вмещающими породами. Кристаллизация кварца и кальцита рудных прожилков происходила из К-Mg-Na водно-хлоридных флюидов с невысокой соленостью. При этом кварц отлагался из низкоглиноземистых слабокислых гидротерм, а кальцит — из флюида повышенной щелочности, обогащенного тяжелыми лантаноидами. По условиям образования Николаевское месторождение сходно с (Au ± Cu)-кварц-сульфидными месторождениями переходного от порфирового к эпитермальному типа, выделяемого Г.Д. Корбеттом и Т.М. Личем [Corbett, Leach, 1998] в островодужных порфирово-эпитермальных системах юго-западной части Тихоокеанского рудного пояса.

Полевые работы проведены по программе НГ УФНЦ РАН № 0246-2019-0078, изотопные и геохимические исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-45-020717). Термобарогеохимические исследования поддержаны государственным заданием ИМин ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (2019—20121 гг.).

## ЛИТЕРАТУРА

**Грабежев А.И.** Sr-Nd-C-O-H-S изотопно-геохимическая характеристика медно-порфировых флюидно-магматических систем Южного Урала: вероятные источники вещества // Литосфера, 2009, № 6, с. 66—89.

**Грабежев А.И.** Юбилейное Cu-Au-порфировое месторождение (Южный Урал, Россия): SHRIMP-II U-Pb-возраст циркона и изотопно-геохимические особенности рудоносных гранитоидов // ДАН, 2014, т. 454, № 3, с. 315—318.

**Грабежев А.И., Белгородский Е.А.** Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений. Екатеринбург, Наука, 1992, 199 с.

**Грабежев А.И., Шардакова Г.Ю., Ронкин Ю.Л., Азовскова О.Б.** Систематика U-Pb возрастов цирконов из гранитоидов медно-порфировых месторождений Урала // Литосфера, 2017, т. 17, № 5, с. 113—126.

**Знаменский С.Е., Холоднов В.В.** Петролого-геохимические особенности рудовмещающих эффузивных и интрузивных пород Николаевского месторождения золото-порфирового типа (Южный Урал) // Литосфера, 2018, т. 18, № 4, с. 607—620.

**Знаменский С.Е., Мичурин С.В., Анкушева Н.Н.** Происхождение рудообразующих флюидов Орловского месторождения золота (Южный Урал) // Руды и металлы, 2013, № 4, с. 52—60.

**Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Веливецкая Т.А., Шанина С.Н.** Состав и источники минералообразующих флюидов Орловского орогенного месторождения золота (Южный Урал) // Геология и геофизика, 2017, т. 58 (9), с. 1346—1358.

**Косарев А.М., Пучков В.Н., Серавкин И.Б.** Петролого-геохимические особенности раннедевонско-эйфельских островодужных вулканитов Магнитогорской зоны в геодинамическом аспекте // Литосфера, 2005, № 4, с. 22—41.

**Маслов В.А., Артющкова О.В.** Стратиграфия и корреляция девонских отложений Магнитогорской мегазоны Южного Урала. Уфа, ДизайнПолиграфСервис, 2010, 288 с.

**Метасоматизм и метасоматические породы** / Ред. В.А. Жариков. М., Научный мир, 1998, 492 с.

**Пучков В.Н.** Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники, геодинамики и металлогении). Уфа, ДизайнПолиграфСервис, 2010, 280 с.

**Bao S., Zhou H., Peng X., Ji F., Yao H.** Geochemistry of REE and yttrium in hydrothermal fluids from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge // *Geochem. J.*, 2008, v. 42, № 4, p. 359—370.

**Bau M.** Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of oxidation state of europium // *Chem. Geol.*, 1991, v. 93, № 3—4, p. 219—230.

**Bau M.** Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1996, v. 123, № 3, p. 323—333.

**Bau M., Möller P.** Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // *Mineral. Petrol.*, 1992, v. 45, № 3—4, p. 231—246.

**Bodnar R.J., Vityk M.O.** Interpretation of microthermometric data for H<sub>2</sub>O-NaCl fluid inclusions // *Fluid inclusions in minerals: methods and applications* / Eds. B. De Vivo, M.L. Frezzotti. Pontignana-Siena, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1994, p. 117—130.

**Burke E.A.J.** Raman microspectrometry of fluid inclusions // *Lithos*, 2001, v. 55, № 1—4, p. 139—158.

**Castorina F., Masi U.** REE and Nd-isotope evidence for the origin of siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco) // *Ore Geol. Rev.*, 2008, v. 34, № 3, p. 337—342.

**Corbett G.J., Leach T.M.** Southwest Pacific rim gold-copper systems: structure, alteration and mineralization. Special Publications of the Society of Economic Geologists, 1998, № 6, 214 p.

**Davis D.W., Lowenstein T.K., Spenser R.J.** Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H<sub>2</sub>O, NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O, NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, and CaCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, № 3, p. 591—601.

**Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R.** The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, № 4, p. 971—991.

**Keller J., Hoefs J.** Carbonatite volcanism: Oldoinyo Lengai and the petrogenesis of natrocarbonatites. Berlin, Springer, 1995, 123 p.

**Kovalenker V.A.** Porphyry-epithermal ore-forming systems: contours of problem // *Proceedings of the International scientific-technical geological conference «Problems of ore deposits and maximizing the prospecting efficiency»*, Tashkent, 21—24 October 2003. Tashkent, IMP, 2003, p. 148—149.

**McDonough W.F., Sun S.** The composition of the Earth // *Chem. Geol.*, 1995, v. 120, p. 223—253.

**Ohmoto H., Rye R.O.** Isotopes of sulfur and carbon // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* / Ed. H.L. Barner. New York, Wiley, 1979, p. 509—567.

**Plotinskaya O.Yu., Grabezhev A.I., Tessalina S., Seltmann R., Groznova E.O., Abramov S.S.** Porphyry deposits of the Urals: Geological framework and metallogeny // *Ore Geol. Rev.*, 2017, v. 85, p. 153—173.

**Reyes A.G.** Petrology and mineral alteration in hydrothermal systems: From diagenesis to volcanic catastrophes. Geothermal Training Programme, 1998, Report № 18, 78 p.

**Rollinson H.R.** Using Geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. London, Longman Scientific & Technical, 1993, 352 p.

**Rusk B.G.** Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz // Quartz: deposits, mineralogy and analytics. New York, Springer, 2012, 360 p.

**Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J., Kent A.** Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content of quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana // Am. Mineral., 2006, v. 91, № 8—9, p. 1300—1312.

**Rusk B.G., Lowers H.A., Reed M.H.** Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation // Geology, 2008, v. 36, № 7, p. 547—550.

**Schwinn G., Markl G.** REE systematics in hydrothermal fluorite // Chem. Geol., 2005, v. 216, № 3—4, p. 225—248.

**Sillitoe R.H.** Gold-rich porphyry deposits: descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery // SEG Rev., 2000, v. 13, p. 315—345.

**Sillitoe R.H.** Porphyry copper systems // Econ. Geol., 2010, v. 105, № 1, p. 3—41.

**Spenser R.J., Moller N., Weare J.H.** The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na–K–Ca–Mg–Cl–SO<sub>4</sub> system at temperatures below 25 °C // Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, v. 54, № 3, p. 575—602.

**Taylor B.E.** Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S // Stable isotopes in high temperature geological processes. Mineral. Soc. Am. Rev. Mineral / Eds. J.W. Valley, H.P. Taylor, J.R.O'Neil. 1986, v. 16, p. 185—225.

**Wark D.A., Watson E.B.** TinaniQ: a titanium-in-quartz geothermometer // Contrib. Mineral. Petrol., 2006, v. 152, № 6, p. 743—754.

**Zheng Y.-F.** Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // Geochem. J., 1999, v. 33, № 2, p. 109—126.

*Рекомендована к печати 27 ноября 2019 г.  
А.С. Борисенко*

*Поступила в редакцию 9 января 2019 г.,  
после доработки — 9 апреля 2019 г.*