УДК 553.41:553.21/24

СОСТАВ И ИСТОЧНИКИ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ ОРЛОВСКОГО ОРОГЕННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА (*Южный Урал*) С.Е. Знаменский¹, Н.Н. Анкушева^{2,3}, Т.А. Веливецкая⁴, С.Н. Шанина⁵

¹Институт геологии УНЦ РАН, 450077, Уфа, ул. К. Маркса, 16/2, Россия ²Институт минералогии УрО РАН, 456317, Миасс, Ильменский заповедник, 1, Россия ³Южно-Уральский госуниверситет, филиал в г. Миасс, 456304, Миасс, ул. 8 Июля, 10, Россия ⁴Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,

690022, Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 15, Россия

⁵ Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, Россия

Изучены флюидные включения, распределение РЗЭ и иттрия, а также изотопные соотношения углерода и кислорода в минералах сульфидно-карбонат-кварцевой минерализации Орловского орогенного месторождения золота. Установлено, что флюидные включения в кальците и кварце гомогенизируются в одинаковом интервале температур 217-170 °С и содержат водные Mg-K-Na растворы с соленостью 3.0—6.4 мас. % NaCl-экв. По данным газовой хроматографии включений, в кварце газовая фаза представлена смесью H₂O (79—977 мкг/г)+CO₂ (2.64—5.35 мкг/г)+CH₄ (0.002—0.018 мкг/г) ± N₂ (0—1.22 мкг/г). Спектры распределения РЗЭ в кальците характеризуются накоплением легких лантаноидов ((La/Yb)_N = 1.28-7.18), величиной отношения (La/Lu)_N = 1.10-6.58, свидетельствующей о преобладании процессов сорбции редких земель во флюиде, небольшими отрицательными аномалиями церия и положительными аномалиями европия. Отрицательные аномалии Се в кальците могут быть обусловлены взаимодействием флюида с известняками, а также присутствием в его составе в небольшом количестве метеорной воды. Положительные аномалии Еи отражают высокотемпературную обстановку (>200—250 °C), существовавшую во флюидной системе до кристаллизации кальцита. Значения δ¹³C_{CO.} (-2.0...+0.9 ‰) флюида, близкие к изотопному составу углерода карбонатов вмещающих пород $(-2.3..^{+}+1.9)$ %), свидетельствуют о метаморфогенном источнике углерода. Величины $\delta^{18}O_{H_{O}}$ флюида, отлагавшего кварц (3.1...4.5 ‰) и кальцит (4.0...4.6 ‰, в одной пробе 6.6 ‰), позволяют предполагать, что во флюидной системе преобладала метаморфическая вода с примесью метеорной воды. Предложена модель формирования месторождения, предусматривающая генерацию минералообразующего флюида на прогрессивной стадии зеленосланцевого динамометаморфизма вмещающих пород и образование золотоносной минерализации на регрессивной стадии.

Орогенное месторождение золота, флюидные включения, редкоземельные элементы, изотопы углерода и кислорода, Южный Урал.

COMPOSITION AND SOURCES OF MINERAL-FORMING FLUIDS OF THE ORLOVKA OROGENIC GOLD DEPOSIT (Southern Urals)

S.E. Znamenskii, N.N. Ankusheva, T.A. Velivetskaya, and S.N. Shanina

Fluid inclusions, REE and Y patterns, and carbon and oxygen isotope ratios in the minerals of sulfidecarbonate-quartz mineralization of the Orlovka orogenic gold deposit were studied. We have established that fluid inclusions in calcite and quartz homogenize in the same temperature range 217–170 °C and contain aqueous Mg-K-Na solutions with salinity of 3.0-6.4 wt.% NaCl equiv. According to the results of gas chromatography of inclusions in quartz, the gas phase is a mixture H_2O (79–977 ppm) + CO_2 (2.64–5.35 ppm) + CH_4 $(0.002-0.018 \text{ ppm}) \pm N_2 (0-1.22 \text{ ppm})$. The REE pattern of calcite shows accumulation of LREE $((\text{La/Yb})_N =$ = 1.28–7.18), (La/Lu)_N = 1.10–6.58 (indicating a predominance of REE sorption in the fluid), and weak negative Ce and positive Eu anomalies. Negative Ce anomalies in calcite might be due to the interaction of the fluid with limestones and to the presence of a small amount of meteoric water in it. The positive Eu anomalies reflect the high-temperature environment (>200-250 °C) that existed in the fluid system before the crystallization of calcite. The $\delta^{13}C_{CO_2}$ (-2.0 to 0.9%) values of the fluid, close to the carbon isotope composition of carbonates of the host rocks (-2.3 to 1.9%), testify to the metamorphogenic source of carbon. The $\delta^{18}O_{H_{20}}$ values of the fluid depositing quartz (3.1 to 4.5%) and calcite (4.0 to 4.6 %; one sample has 6.6 %) suggest that metamorphic water with an impurity of meteoric water prevailed in the fluid system. We propose a model for the gold deposit formation, which takes into account the generation of a mineral-forming fluid at the progressive stage of greenschist dynamometamorphism of the host rocks and the formation of gold mineralization at the regressive stage.

Orogenic gold deposit, fluid inclusions, REE, oxygen and carbon isotopes, Southern Urals

© С.Е. Знаменский[⊠], Н.Н. Анкушева, Т.А. Веливецкая, С.Н. Шанина, 2017 [⊠]e-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru

введение

Происхождение орогенных мезотермальных месторождений золота [Groves et al., 1998] является дискуссионной проблемой. Опубликованы различные гипотезы их формирования: конвективно-метеорная, осадочно-гидротермальная, гидротермально-метаморфогенная, гидротермально-магматогенная, полигенно-полихронная и другие [Groves et al., 1998; Kerrich et al., 2000; Бортников и др., 2007; Горячев, 2014; и др.].

В зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале известны многочисленные, в основном мелкие месторождения золота орогенного типа, которые залегают в ордовикско-нижнекаменноугольных осадочно-вулканогенных толщах, подвергшихся позднепалеозойским коллизионным деформациям и метаморфизму зеленосланцевой фации (рис. 1). К их числу относится Орловское золото-сульфиднокварцевое месторождение.

Разработка геолого-генетических, а на их основе прогнозно-поисковых моделей орогенных золоторудных месторождений представляет собой актуальную задачу в связи с проведением на Южном Урале, в том числе и в зоне Главного Уральского разлома, поисковых работ на золото, финансируемых Федеральным агентством по недропользованию. Важнейшим элементом таких моделей, как известно, являются состав и источники рудообразующих флюидов.

С целью выяснения физико-химических параметров и источников минералообразующих флюидов Орловского месторождения нами изучены флюидные включения, распределение РЗЭ и Y, изотопные соотношения кислорода и углерода в минералах золотых руд.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Орловское месторождение расположено в зоне Главного Уральского разлома в 50 км севернее г. Учалы. Оно локализовано в зоне коллизионного взброса юго-восточного падения, образовавшегося вдоль контакта серпентинитового меланжа с блоком осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканогенных пород ранне- и среднедевонского возраста (рис. 2) [Знаменский и др., 2015]. В этой зоне располагаются также Асфандияровское месторождение и несколько мелких рудопроявлений с близкими по составу к орловским рудами. Взброс состоит из сегментов, различающихся строением по простиранию. Их границами служат субширотные и северо-западные, трансферные сдвиги. Все известные месторождения и рудопроявления золота приурочены к наиболее дислоцированному сегменту разломной зоны, который отличается чешуйчатой структурой и интенсивным зеленосланцевым динамометаморфизмом слагающих его пород. В наиболее полных фрагментах рудовмещающий разрез представлен тремя пачками (снизу вверх): известняки с прослоями углеродсодержащих глинисто-кремнистых сланцев, алевро-

литов и песчаников; вулканогенно-осадочные породы основного состава; пироксен-плагиоклазовые порфириты и их брекчии. Мощность рудовмещающих пород в таких фрагментах достигает 150 м.

Основные запасы золота месторождения содержит Орловская рудная зона (длина по простиранию 950 м, по падению до 200 м, средняя мощность 4.2 м, среднее содержание золота 4.4 г/т). Она приурочена к разлому, разделяющему тектонические пластины. К востоку от нее во вторичных разрывах чешуйчатого взброса вскрыто еще несколько мелких рудных тел, среди которых промышленное значение имеет минерализованная зона Жила № 2

Рис. 1. Положение Орловского месторождения в зоне Главного Уральского разлома.

I — палеозойские комплексы; 2 — серпентиниты и серпентинитовый меланж; 3 — орогенные месторождения золота: 1 — Орловское, Асфандияровское, 2 — Среднее Убалы, 3 — Андрей-Ивановское, 4 — Сиратур, 5 — Малый Каран, 6 — Александровское, 7 — Веселое, 8 — Белая жила, 9 — Гановское, 10 — Миндяк.





Рис. 2. Геологическая схема и разрез по линии I-I' Орловского месторождения (составлены с использованием данных Учалинского (г. Учалы) филиала ОАО «Башкиргеология»).

1 — четвертичные отложения; 2—4 — динамометаморфизованные нижнесреднедевонские отложения, снизу вверх: 2 — известняки, алевролиты, песчаники, углеродсодержащие глинисто-кремнистые сланцы, 3 — вулканогенно-осадочные породы основного состава, 4 — пироксен-плагиоклазовые порфириты и их брекчии; 5 — диабазы (O₂?); 6 — серпентинитовый меланж; 7 — взбросы и надвиги; 8 — трансформные сдвиги; 9 — разрывы близмеридионального простирания; 10 — на разрезе зоны альбит-биотит(мусковит)-кварц-хлорит-эпидот-актинолитовых сланцев по вулканогенным и вулканогенно-осадочным породам; 11 — рудные тела; 12 — геологические границы; 13 — скважины (а) и горные выработки (б); 14 — линия разреза I-I'. Буквами в кружках обозначены месторождения: О — Орловское, А — Асфандияровское.

(длина по простиранию 120 м, мощность 1.7—4.0 м, содержание золота 0.2—5.3 г/т). Рудные тела сложены альбит-биотит (или мусковит)-кварц-хлорит-эпидот-актинолитовыми сланцами, содержащими более поздние карбонат-кварцевые прожилки. Карбонат представлен кальцитом. Иногда в прожилках присутствуют альбит и пренит. Для рудоносных сланцев типичны структуры, свидетельствующие о формировании их в условиях интенсивного стресса: надвиговые дуплексы, плойчатость, кинк-банды, структуры будинажа и другие. Размещение карбонат-кварцевых прожилков контролируется локальными структурами растяжения: изгибами поверхностей рассланцевания, трещинами отрыва, секущими сланцеватость, дуплексами растяжения и другими (рис. 3, *a*, *б*). Подавляющее большинство прожилков характеризуется резкими контактами с вмещающими сланцами и отсутствием оторочек метасоматических изменений (см. рис. 3, *в*). Часто они имеют зональное строение (см. рис. 3, *г*). Краевые части прожилков сложены кальцитом, центральные — более поздним кварцем. По-видимому, образование таких прожилков происходило главным образом путем выполнения. Прожилки сопровождаются вкрапленной a

б









Рис. 3. Золотоносные карбонат-кварцевые прожилки Орловской рудной зоны.

а — прожилок в трещине отрыва; б — тонкие прожилки в трещинах, образующих дуплексы растяжения; в — прожилки, имеющие резкие контакты с вмещающими сланцами; около прожилков отсутствуют оторочки метасоматических изменений; г — прожилок, имеющий зональное строение, краевые части сложены кальцитом, центральная зона — кварцем. S — сланцеватость, Ca — кальцит, Q — кварц.

сульфидной, в основном пиритовой минерализацией и самородным золотом. Кроме пирита в незначительных количествах присутствуют халькопирит, галенит и арсенопирит. По нашим данным, содержания Au в пирите невысокие (0.07—7.7 г/т). Сульфиды и самородное золото тяготеют к зальбандам прожилков. За пределами рудовмещающих разрывов интенсивность динамометаморфических изменений падает. При этом количество карбонат-кварцевых прожилков и сульфидной минерализации заметно сокращается, а содержания золота становятся непромышленными.

По результатам поисковых работ, проведенных в 2006—2009 гг. ОАО «Башкиргеология» при финансовой поддержке Федерального агентства по недропользованию, общие прогнозные ресурсы Орловского и Асфандияровского месторождений по категории Р₂ были оценены в 25 т при среднем содержании золота 4.0 г/т.

ФЛЮИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Проведены микротермометрические исследования флюидных включений в кварце и кальците карбонат-кварцевых прожилков, развитых в Орловской рудной зоне, а также во вмещающих сланцах, слагающих ее висячий и лежачий бока. Кроме того, методом газовой хроматографии проанализирован валовой состав летучих компонентов во флюидных включениях в кварце.

Микротермометрические исследования

Исследования проводились в микротермокамере TMS-600 (Linkam) для измерения температур фазовых переходов в интервале от –196 до 600 °C на микроскопе Olympus BX-51 (аналитик Н.Н. Анкушева, лаборатория термобарогеохимии Южно-Уральского госуниверситета), программное обеспечение LinkSys V-2.39. Погрешность измерительной аппаратуры ±0.1 °C при –20...+80 °C и ±1 °C за пределами этого интервала. Солевой состав растворов во включениях оценивался по температурам эвтектик [Борисенко, 1977]. Температуры гомогенизации фиксировались в момент исчезновения газового пузырька при нагревании препарата в термокамере. При исследованиях производилось сначала охлаждение вклю-



а — кальцит Орловской рудной зоны; *о*, *в* — кварц Орловской рудной зоны; *г* — кварц безрудных сланцев.

чений, затем нагревание, поскольку при нагревании вероятность разгерметизации включений выше. Концентрации солей в растворах рассчитывались по температурам плавления последних кристаллических фаз [Bodnar, Vityk, 1994]. Проанализировано 70 включений в кварце и 40 в кальците. Обработка результатов выполнена в программе Statistica 6.1.

10 мкм

Кальцит образует в прожилках прозрачные зерна, а также слагает плотные мелкозернистые агрегаты. В крупных прозрачных зернах проанализированы двухфазные флюидные включения (объем газа не более 15 %) размером от 5—10 до 20—30 мкм округлой или овальной формы, иногда с кристаллографическими элементами (рис. 4, *a*). Включения располагаются обособленно друг от друга, редко образуя группы по 2—3 включения.

Термобарогеохимические параметры растворов включений в кальците из рудной зоны и вмещающих ее сланцев сходны (рис. 5). Включения содержат растворы с температурами эвтектики –23.9...–23.0 (n = 10) и –33.5...–37.3 °C (n = 5). Концентрации солей составляют 3.0—6.4 мас. %. NaCl-экв. (n = 35). Распределение значений солености имеет вид одномодальных гистограмм с разрывами с пиком 4.5—5.0 мас. % NaCl-экв. (см. рис. 5, a, δ). Включения гомогенизировались в жидкость при 220—170 °C (n = 35). Для кальцита рудной зоны распределение значений температур гомогенизации на гистограмме одномодальное с пиком 195—200 °C, для кальцита вмещающих сланцев – бимодальное, с пиками 180—185 и 200—205 °C (см. рис. 5, e, e).

Квари представлен в прожилках полупрозрачными и прозрачными зернами размером до 0.5 см. Двухфазные флюидные включения распределены в зернах кварца равномерно, имеют размер 10—20 мкм, округлую, изометричную, часто вытянутую форму, с четкими границами (см. рис. 4, б—г). Объем газового пузырька при 25 °C составляет 10—15 % от общего объема включения. Присутствуют также включения с кристаллографическими элементами. Они образуют группы по 5—10 включений и при-урочены к участкам прозрачного кварца.

Включения в кварце из прожилков рудной зоны и вмещающих сланцев также характеризуются близкими параметрами (см. рис. 5). Температуры эвтектики образуют два интервала -23.8...-23.0 (n = 17) и -22.0...-21.2 °C (n = 15). Концентрации солей в пересчете на NaCl-экв. составили 3.3-6.4 мас. % (n = 70). Распределение значений солености одномодальное (пик 4–5 мас. % NaCl-экв.) (см. рис. 5, a, δ). Гомогенизация включений в жидкую фазу происходила при 215—170 °C. Распределение значений на гистограммах бимодальное, с пиками 185—195 и 200—205 °C (см. рис. 5, e, z).

Газовый состав включений в кварце

Исследования состава газов выполнены на газовом хроматографе Цвет-800 (колонка GS-Q (30 м ×0.53 мм × 40 мкм)), соединенного с пиролитической приставкой и форколонкой в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН (аналитик С.Н. Шанина). В качестве газа-носителя использовался гелий. Вскрытие флюидных включений проводилось в кварцевом реакторе [Миронова и др., 1992] при температуре



Рис. 5. Результаты исследований флюидных включений.

a—*г* — распределение значений солености и температур гомогенизации включений; *д*, *е* — соотношение солености и температур гомогенизации включений: *1* — кварц; *2* — кальцит. *n* — количество замеров.

500 °C. Обработка хроматографических сигналов осуществлялась с помощью программы TWS-Maxi-Chrom. Определение содержаний газов проводилось с помощью калибровочного коэффициента. Вероятная относительная погрешность метода составляет 16 %.

Во флюидных включениях в кварце установлено присутствие H_2O (79—977 мкг/г), CO_2 (2.64— 5.35 мкг/г), CH_4 (0.002—0.018 мкг/г) и N_2 (0—1.22 мкг/г), общее содержание которых составляет 81.882—982.971 мкг/г (табл. 1).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИТТРИЯ В КАЛЬЦИТЕ КАРБОНАТ-КВАРЦЕВЫХ ПРОЖИЛКОВ

Распределение редкоземельных элементов и Y изучено в кальците карбонат-кварцевых прожилков, распространенных в Орловской рудной зоне и во вмещающих ее безрудных сланцах.

Определение редкоземельных элементов и У Таблица 1. Состав газов во включениях в кварце выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELAN 9000 фирмы PerkinElmer в ИГГ УрО РАН. Нормирование производилось на хондрит CI [McDonough, Sun, 1995]. Аномалии Еи и Се 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 РЗЭ, Ү и значения геохимических коэффициентов: УРЗЭ = = 1.4—53.5 г/т, Y = 1.0—16.8 г/т, $(La/Yb)_N = 1.28$ — 7.18, (La/Lu)_M = 1.10—6.58, Eu/Eu* = 1.05—2.38, Ce/ рудная зона; обр. О2, О10 — безрудные сланцы. $Ce^* = 0.71 - 0.92$.

Номер	Содержание, мкг/г			
образца	H ₂ O	CO ₂	N_2	CH_4
O3	265	3.97	0.89	0.005
05	79	2.88	0.00	0.002
O5-1	191	3.01	1.22	0.018
O2	977	5.35	0.61	0.005
O10	785	2.64	0.00	0.011

Примечание. Обр. ОЗ. О5. О5-1 — Орловская

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА КАЛЬЦИТА КАРБОНАТ-КВАРЦЕВЫХ ПРОЖИЛКОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Для изотопных исследований были отобраны монофракции кальцита из карбонат-кварцевых прожилков, распространенных в Орловской рудной зоне, зоне Жила № 2 и во вмещающих их безрудных сланцах. Кроме того, на участках, удаленных от рудных тел, взяты образцы известняков и карбоната из цемента вулканических брекчий пироксен-плагиоклазовых порфиритов. Цемент брекчий сложен хлоритизированным тонкообломочным материалом основного состава и карбонатом, который по данным термического анализа является кальшитом.

Измерения изотопного состава углерода и кислорода выполнены в ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН. Разложение карбонатов до СО, проводилось в ортофосфорной кислоте при температуре 80 °С. Измерения осуществлялись на масс-спектрометре DELTA V Advantage. Точность определений δ^{13} С и δ^{18} О составляла ±0.2 ‰. Результаты измерений δ^{18} С даны в отношении к международному стандарту PDB, а $\delta^{18}O - \kappa$ SMOW.

		()	, , .		.I		
Элемент	O1	O2	O3	05	07	O6	O10
La	5.7	12.48	1.56	0.97	0.17	2.89	0.97
Ce	9.9	20.83	2.83	1.5	0.35	5.87	1.7
Pr	1.5	2.2	0.42	0.19	0.06	0.69	0.27
Nd	6.7	8.8	1.83	0.92	0.27	3.0	1.3
Sm	1.1	1.36	0.51	0.18	0.08	0.71	0.41
Eu	0.84	0.47	0.31	0.17	0.08	0.32	0.21
Gd	0.9	1.8	0.52	0.23	0.09	0.99	0.61
Tb	0.11	0.21	0.08	0.03	0.01	0.15	0.1
Dy	0.59	1.45	0.5	0.21	0.09	1.02	0.69
Но	0.14	0.38	0.12	0.06	0.02	0.24	0.16
Er	0.51	1.37	0.37	0.2	0.08	0.77	0.48
Tm	0.07	0.22	0.06	0.03	0.01	0.11	0.07
Yb	0.54	1.63	0.4	0.24	0.09	0.73	0.49
Lu	0.09	0.3	0.07	0.05	0.02	0.11	0.08
Y	6.5	16.8	3.8	2.7	1.0	10.5	6.0
∑РЗЭ	28.69	53.5	9.58	4.98	1.40	17.6	7.54
$\Sigma L / \Sigma H$	8.72	6.27	3.52	3.75	2.46	3.27	1.81
$(La/Yb)_N$	7.18	5.21	2.65	2.75	1.28	2.69	1.35
$(La/Lu)_N$	6.58	4.32	2.31	2.14	1.1	2.73	1.26
Eu/Eu*	2.1	1.05	1.58	2.11	2.38	1.18	1.25
Ce/Ce*	0.8	0.8	0.79	0.71	0.85	0.92	0.74

Таблина 2. Солержание РЗЭ и У (г/т) в кальните карбонат-кварневых прожилков

Примечание. Обр. ОЗ, О5, О7 – Орловская рудная зона; обр. О1, О2, О6, О10 – безрудные сланцы.

Таблица 3.

Изотопный состав углерода и кислорода кальцита карбонат-кварцевых прожилков и вмещающих пород

№ образца	δ ¹³ C, ‰(PDB)	δ ¹⁸ O, ‰(SMOW)	δ ¹³ C _{O2} , ‰	δ ¹⁸ O _{H2} O, ‰	
Кальцит из прожилков рудных тел					
O3	-2.1	14.2	-2.0	4.1	
O4	-1.1	14.3	-1.0	4.2	
O5	-0.6	14.4	-0.5	4.3	
07	0.8	14.5	0.9	4.4	
08	0.8	14.2	0.9	4.1	
09	-1.7	14.2	-1.6	4.1	
Кальцит из прожилков безрудных зон					
01	-1.6	14.3	-1.5	4.2	
O2	-1.3	14.1	-1.2	4.0	
O6	-0.2	16.7	-0.1	6.6	
O10	-1.4	14.4	-1.3	4.3	
O11	-0.7	14.7	-0.6	4.6	
Кальцит из цемента вулканических брекчий					
O17	-2.3	13.9			
Известняк					
O14	1.9	16.8	_	_	
015	-0.2	16.7	_	_	

Примечание. Обр. О3, О4, О5, О7 – Орловская рудная зона; обр. О8, О9 – рудная зона Жила № 2.

Изотопные соотношения кислорода в кальците карбонат-кварцевых прожилков варьируют в интервале от 14.1 до 16.7 ‰, а углерода — от –2.1 до 0.8 ‰ (табл. 3). Значения $\delta^{18}O_{H_2O}$ рудообразующего флюида, рассчитанные для средней температуры гомогенизации флюидных включений в кальците 195 °C [Zheng, 1999], составили 4.0...4.6 ‰. В одной пробе, взятой из прожилка нерудной зоны, получено значение $\delta^{18}O_{H_2O}$, равное 6.6‰. Величины $\delta^{13}CO_2$ флюида, равновесного с кальцитом при температуре 195 °C [Ohmoto, Rye, 1979], изменяются от –2.0 до 0.9‰.

Кальцит из цемента вулканических брекчий характеризуется следующими значениями: $\delta^{18}O = 13.9 \ \%, \ \delta^{13}C = -2.3 \ \%;$ известняк – $\delta^{18}O = 16.7...16.8 \ \%, \ \delta^{13}C = -0.2...+1.9 \ \%.$

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА КВАРЦА КАРБОНАТ-КВАРЦЕВЫХ ПРОЖИЛКОВ

Из карбонат-кварцевых прожилков, наряду с моно-
фракциями кальцита, были отобраны также пробы кварца,
которые использованы для исследования изотопного со-
става кислорода.

Изотопный анализ выполнен в Аналитическом центре ДВГИ ДВО РАН (аналитик Т.А. Веливецкая). Кислород выделялся при нагревании кварца с помощью инфракрасного лазера MIR 10–30 в присутствии BrF₅. Очистка выделенного кислорода производилась методом криогенного разделения, химическим методом с использованием KBr и хроматографическим методом на капиллярной колонке MOLSIV. Изотопный состав кислорода измерен на изотопном масс-спектрометре MAT 253, работающем в режиме постоянного потока гелия. Методика протестирована на международном (NBS-28) и внутреннем стандартах. Воспроизводимость результатов δ^{18} О составляла ±0.2 ‰. Результаты измерений δ^{18} О кварца даны в отношении к международному стандарту VSMOW.

Таблица 4. Изотопный состав кислорода кварца карбонат-кварцевых прожилков

Номер образца	$\delta^{18}O, $ % (VSMOW)	$\delta^{18}O_{H_2O}$, ‰		
Кварц из прожилков рудных тел				
O3	15.6	3.6		
O4	15.7	3.7		
O9	15.7	3.7		
O13	15.2	3.2		
Кварц из прожилков в безрудных сланцах				
01	15.6	3.6		
O2	15.7	3.7		
O5-2	15.7	3.7		
06	16.5	4.5		
O10	15.8	3.8		
O11	15.1	3.1		

Примечание. Обр. О3, О4 — Орловская рудная зона; обр. О9, О13 — зона Жила № 2. Значения δ¹⁸О кварца варьируют в узком интервале от 15.1 до 16.5 ‰ (табл. 4). Значения δ¹⁸О_{H₂O} рудообразующего флюида, рассчитанные по уравнению фракционирования в системе кварц—вода [Zheng, 1993], для средней температуры гомогенизации флюидных включений 195 °C составили 3.1...4.5 ‰.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Результаты термобарогеохимических исследований показали, что гомогенизация флюидных включений в кварце и кальците из карбонат-кварцевых прожилков Орловской рудной зоны и вмещающих ее сланцев происходила в одинаковом интервале температур 220—170 °С. В исследованных образцах трехфазных включений с жидкой углекислотой, характерных для гидротермальных растворов орогенных месторождений золота [McCuaig, Kerrich, 1998], не установлено. Нами сделана попытка оценить давление минералообразования на основе диаграммы фазового равновесия в системе NaCl—H₂O [Bradly, 2002]. Полученные значения давления не превышают 15 бар. Поправка на давление определялась с помощью диаграммы поправок ΔT к температуре гомогенизации и давлению [Potter, 1977]. При таких давлениях и концентрации солей поправка составляет менее 10 °С. Поэтому нами принято, что температура гомогенизации включений соответствует температуре минералообразования.

Растворы большинства включений в кальците и кварце имели температуру эвтектики от -23.9 до -23.0 °C, что отвечает хлоридным калиево-натриевым системам [Борисенко, 1977]. Кроме того, растворы отдельных включений в кварце, по-видимому, содержали чистый хлорид натрия, а в кальците – хлориды магния. Концентрации солей в растворах составили 3.0-6.4 мас. % NaCl-экв. Низкая соленость растворов является характерной особенностью минералообразующих флюидов орогенных месторождений золота [McCuaig, Kerrich, 1998]. По данным газовой хроматографии среди летучих компонентов во включениях преобладает H₂O (96.5—99.7 мас. %), содержатся CO₂ (0.34-3.52 мас.%), N₂ (0-0.62 мас.%) и в незначительных количествах – CH₄ (< 0.01 мас.%). Присутствие азота во флюидах золоторудных месторождений, возможно, связано с разрушением аммонийсодержащих силикатов вмещающих пород, в которых азот в форме NH₄⁺ изоморфно замещает калий [Гибшер и др., 2011]. Общее содержание летучих значительно выше в пробах, отобранных в безрудных сланцах (787.651—982.965 мкг/г), по сравнению с образцами из рудной зоны (81.882-269.865 мкг/г). По-видимому, в разломе, вмещающем рудную зону, гидротермальная система была более открытой.

По температуре и концентрации солей гидротермальные растворы Орловского месторождения отличаются от флюидных систем золото-сульфидно-кварцевых месторождений, связанных на Урале с интрузивным магматизмом (см. рис. 5, *д*, *e*). Например, на Кочкарском месторождении, залегающем в Пластовском массиве плагиогранитов, концентрации солей в гидротермальных растворах составляют 0.3—16.7 мас. % NaCl-экв, а температуры — 180—370 °C [Бортников, 2006].

Важнейшими геохимическими индикаторами процессов гидротермального рудоообразования являются редкоземельные элементы и иттрий. Исследование их поведения в минералах дает возможность оценить физико-химические параметры, состав и источники флюида.

К числу наиболее информативных относятся модели распределения РЗЭ и Y в кальците. Лантаноиды и Y имеют близкие к кальцию ионные радиусы и могут замещать его в кристаллической решетке этого минерала. Спектры распределения РЗЭ и Y в кальците Орловского месторождения, нормирован-



ные на хондрит CI, показывают преобладание легких лантаноидов над тяжелыми $((La/Yb)_N = 1.28 - 7.18)$, наличие положительных аномалий Eu, а также небольших негативных аномалий Ce (рис. 6). Обогащение легкими РЗЭ типично для кислых растворов с низкими концентрациями комплексообразующих лиганд [Bau, 1991; Schwinn, Markl, 2005]. Величина (La/Lu)_N > 1 указывает на преобладание процессов сорбции лантаноидов во флюиде, из которого кристаллизовался кальцит [Bau, 1991].

Положительные аномалии Eu могут служить показателем фракционирования РЗЭ в высокотемпературной обстановке, в которой доминировал Eu²⁺

Рис. 6. Графики распределения РЗЭ и Y в кальците прожилков, развитых в разломах (a) и в породах, слагающих их крылья (δ).

Рис. 7. Распределение значений \sum РЗЭ, Eu/Eu* и (La/Lu)_N в кальците по разрезу.

Над чертой — номер образца, под чертой — ∑РЗЭ; Eu/Eu*; (La/Lu)_№.

[Bau, Möller, 1992]. Окислительно-восстановительный потенциал Еи в водных растворах зависит от ряда параметров и главным образом от температуры [Sverjensky, 1984]. В водных растворах Еи может существовать в двухвалентной форме только при температуре выше 200-250 °С [Bau, Möller, 1992]. В условиях сорбшионного контроля взаимодействия флюид/порода Eu²⁺, обладающий большим ионным радиусом по сравнению с Eu³⁺ и его трехвалентными соседями, значительно легче десорбируется, что приводит к накоплению его во флюиде. В низкотемпературных условиях (<200 °C) восстановление в значительных количествах Eu³⁺ до двухвалентного состояния крайне затруднено, так как для этого требуется экстремально низкая фугитивность кислорода (<10⁻⁸⁰ бар) [Ваи, 1991]. Однако при формировании кальцита Орловского месторождения Еи должен был находиться в трехвалентном состоянии, так как в противном случае спектры распределения РЗЭ показывали бы негативные аномалии Еи из-за существенно меньшей способности Eu²⁺ входить в кристаллическую решетку кальцита по сравнению с его трехвалентными соседями. Следовательно, кристаллизация кальцита месторождения происходила из низкотемпе-



ратурных растворов (<200 °C), в которых при сохранении общего количества Eu^{2+} был окислен до Eu^{3+} . Этот вывод согласуется с температурами гомогенизации флюидных включений в кальците. В работах [Bau, Möller, 1992; Castorina, Masi, 2008] показано, что положительные аномалии Eu в гидротермальном карбонате, образующемся при температурах < 200 °C, отражают высокотемпературные условия взаимодействия флюид/порода, существовавшие до кристаллизации карбоната. По изотопным данным, рассмотренным ниже, в составе флюида Орловского месторождения преобладают компоненты метаморфогенного происхождения. Это дает основание предполагать, что высокотемпературная обстановка характеризует условия генерации флюидной системы месторождения на прогрессивной стадии зеленосланцевого метаморфизма вмещающих пород.

При анализе распределения значений Eu/Eu* в кальците по разрезу выявлена зависимость температуры образования флюида от интенсивности динамометаморфических преобразований пород. Величина отношения Eu/Eu* достигает максимальных значений в кальците прожилков, распространенных в Орловской рудной зоне (1.58—2.38) и параллельном ей слабозолотоносном разломе (2.1) (рис. 6, 7). В кальците прожилков, развитых на крыльях разрывных нарушений, где вмещающие породы подверглись динамометаморфическим преобразованиям в значительно меньшей степени, она уменьшается до 1.05—1.25. Поскольку главным фактором, влияющим на редокс-потенциал европия, является температура, очевидно, что возникавший при динамометаморфизме флюид имел в разломных зонах более высокую температуру.

Негативные аномалии Се, сочетающиеся с положительными аномалиями Еu, свидетельствуют об изменении окислительно-восстановительных условий в процессе миграции и эволюции флюида. Возможно, они являются результатом взаимодействия флюида с известняками рудовмещающего разреза. Спектры распределения РЗЭ и Y в известняках близки к графикам поведения лантаноидов и иттрия в кальците карбонат-кварцевых прожилков и также характеризуются накоплением легких лантаноидов, наличием негативных аномалий Се и позитивных аномалий Y [Знаменский и др., 2013]. Кроме того, в гидротермальную систему могли быть вовлечены метеорные воды, для хондрит-нормированных спектров РЗЭ которых характерны отрицательные аномалии церия [Elderfield et al., 1990]. В процессе взаимодействия с вмещающими породами метеорные воды могли быть минерализованы и обогащены РЗЭ (преимущественно легкими лантаноидами) и Y. В этой связи следует отметить, что спектры распределения РЗЭ во всех типах рудовмещающих пород показывают обогащение легкими лантаноидами [Знаменский и др., 2013].

По изотопному составу углерода и кислорода кальцит карбонат-кварцевых прожилков идентичен известнякам и кальциту из цемента вулканических брекчий (см. табл. 3). Значения δ¹³С углекислоты флюида (-2.10...+0.9 ‰) в равновесии с кальцитом при температуре 195 °С не соответствуют изотопно-



Рис. 8. Изотопный состав кислорода минералообразующего флюида в равновесии с кварцем и кальцитом.



му составу углерода магматического или глубинного корового флюида (-8.0...-3.0 ‰) [Taylor, 1986] и из общепринятых эталонов близки к изотопным соотношениям углерода в морских карбонатах (-2.0... + 6.0 ‰) [McCuaig, Kerrich, 1998]. Полученные изотопные данные позволяют считать, что основным источником углерода в минералообразующем флюиде Орловского месторождения служили карбонаты вмещающих пород.

Значения δ^{18} О воды флюида, рассчитанные в равновесии с кальцитом при температуре 195 °С (4.0...4.6 ‰), за исключением одной пробы, взятой из прожилка в нерудной зоне, ниже величин, принятых для магматической воды (5.5...9.0 ‰) [Rollinson, 1993]. Они попадают в интервал изотопных составов кислорода, типичных для метеорной (<-40...5.5 ‰) и метаморфической (3...25 ‰) воды [Rollinson, 1993] (рис. 8).

Модельные значения δ^{18} О воды флюида в равновесии с кварцем при температуре 195 °С (3.1...4.5 ‰) близки к изотопным характеристикам кислорода флюида, отлагавшего кальцит (см. рис. 8). По-видимому, изотопный состав кислорода кальцита и кварца определялся изотопным составом кислорода воды минералообразующего флюида. По нашему мнению, модельные значения δ^{18} О_{H2O} лучше всего характеризуют флюид, в состав которого входила смесь метаморфической и метеорной воды. На присутствие в минералообразующих растворах метеорной воды, как отмечалось выше, могут указывать отрицательные аномалии церия в кальците. Судя по небольшой величине аномалий Се (0.71...0.92), ее доля вряд ли была значительной. Минералообразующие флюиды многих орогенных месторождений золота зеленосланцевых поясов имеют изотопные характеристики, позволяющие предполагать присутствие в их составе в подчиненном количестве метеорных вод [McCuaig, Kerrich, 1998; Mao et al., 2003; Zhang et al., 2014; и др.].

В работе [Знаменский и др., 2015] показано, что на изотопный состав серы пирита Орловского месторождения влияет состав вмещающих пород. Как в рудных телах, так и в безрудных зонах пирит в динамометаморфизованных осадочных и вулканогенно-осадочных породах обогащен тяжелым изотопом ³⁴S (4.2...10.1 ‰, n = 6) по сравнению с пиритом в сланцах, образовавшихся по эффузивным породам (0...5.1 ‰; n = 6). Такая зависимость отличает серу метаморфогенного происхождения.

Таким образом, изотопные данные свидетельствуют о преимущественно метаморфогенном источнике углерода, кислорода и серы в минералообразующем флюиде месторождения. Результаты выполненных исследований позволяют выделить две обстановки, в которых эволюционировал флюид: раннюю высокотемпературную (>200—250 °C) и позднюю низкотемпературную (<200 °C). Индикатором высокотемпературной обстановки являются положительные аномалии Еu в кальците. По нашему мнению, она отражает условия генерации флюидной системы месторождения на прогрессивной стадии зеленосланцевого метаморфизма вмещающих пород. В низкотемпературной обстановке, существовавшей, скорее всего, на регрессивной стадии динамометаморфизма, сформировались минералы рудного парагенезиса. Кристаллизация кальцита происходила из кислых преимущественно хлоридных калиевонатриевых растворов, обладающих низкой соленостью и обогащенных легкими лантаноидами. В процесс минералообразования, по-видимому, были вовлечены метеорные воды.

Исследования выполнены при частичной поддержке программы УрО РАН № 15-18-5-46 и проекта Президиума УрО РАН № 15-11-5-23.

ЛИТЕРАТУРА

Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика, 1977 (8), с. 16—28.

Бортников Н.С. Геохимия и происхождение рудообразующих флюидов в гидротермально-магматических системах в тектонически активных зонах // Геология рудных месторождений, 2006, т. 48, №1, с. 3—28.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпанов В.А., Бахарев А.Г. Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Нежданинского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия) // Геология рудных месторождений, 2007, т. 49, № 2, с. 99—145.

Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Рябуха М.А., Тимкина А.Л. Золоторудное месторождение Герфед: характеристика флюидов и *РТ*-условия образования кварцевых жил (Енисейский кряж, Россия) // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (11), с. 1851–1867.

Горячев Н.А. Благороднометалльный рудогенез и мантийно-коровое взаимодействие // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (2), с. 323—332.

Знаменский С.Е., Мичурин С.В., Знаменская Н.М. Редкие земли как показатели состава и источников рудообразующих флюидов Орловского месторождения золота (Южный Урал) // Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсов АН РБ, 2013, № 19, с. 47—53.

Знаменский С.Е., Пучков В.Н., Мичурин С.В. Источники рудообразующих флюидов и условия формирования орогенных месторождений золота зоны Главного Уральского разлома на Южном Урале // ДАН, 2015, т. 464, № 3, с. 313—316.

Миронова О.Ф., Наумов В.Б., Салазкин А.Н. Азот в минералообразующих флюидах. Газохроматографическое определение при исследовании включений в минералах // Геохимия, 1992, № 7, с. 979—991.

Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid–rock interaction and significance of oxidation state of europium // Chem. Geol., 1991, v. 93, p. 219–230.

Bau M., Möller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite // Miner. Petrol., 1992, v. 45, p. 231–246.

Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-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.

Bradley A.A. A model for the *PTX* properties of H₂O-NaCl. Blacksburg, Virginia, 2002, 126 p.

Castorina F., Masi U. REE and Nd-isotope evidence for the origin siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco) // Ore Geol. Rev., 2008, v. 34, p. 337—342.

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, p. 971—991.

Groves D.I., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M., Hagemann R.F. Orogenic gold deposits: proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types // Ore Geol. Rev., 1998, v. 3, p. 7–27.

Kerrich R., Goldfarb R.J., Groves D.I., Garwin S. The geodynamics of word-class gold deposits: characteristics, space-time distribution and origins // Rev. Econ. Geol., 2000, v. 13, p. 501—551.

Mao J., Zhang Z., Wang Y., Jia Y., Kerrich R. Nitrogen isotope and content record of Mesozoic orogenic gold deposits surrounding the North China craton // Sci. China, 2003, v. 46, № 3, p. 231—245.

McCuaig T.C., Kerrich R. *P-T-t*-deformation-fluid characteristics of lode gold deposits: evidence from alteration systematics // Ore Geol. Rev., 1998, v. 12, p. 381–453.

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.

Potter R.W. Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H₂O // J. Res. U.S. Geol. Survey, 1977, v. 5, p. 603—607.

Rollinson H.R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. London, Longman Scientific and Technical, 1993, 352 p.

Schwinn G., Markl G. REE systematics in hydrothermal fluorite // Chem. Geol., 2005, v. 216, p. 225—248.

Sverjensky D.A. Europium redox equilibria in aqueous solution // Earth Planet. Sci. Lett., 1984, v. 67, p. 70—78.

Taylor B. Magmatic volatiles: Isotopic variation of C, H, and S // Stable isotopes in high temperature geological processes: Miner. Soc. America, Rev. Miner., 1986, v. 6, p. 185–225.

Zhang Z., Chen H.Y., Hu M.Y., Znang J., Li D.F. Isotopic geochemistry of the Jinwozi gold deposit in the eastern Tianshan orogen, NW China: implications for the ore genesis // Geol. J. 2014, v. 49, p. 574—583.

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

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

Рекомендована к печати 8 февраля 2017 г. А.Э. Изохом

Поступила в редакцию 1 июня 2016 г., после доработки — 11 ноября 2016 г.