

Вознесенское Cu-порфировое месторождение (Южный Урал): условия образования, элементы-примеси, изотопы серы и источники флюидов

С.Е. Знаменский^{1*}, Н.Н. Анкушева², Д.А. Артемьев²

¹Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

²Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс, Россия

Приведены результаты термобарогеохимических и изотопно-геохимических исследований минералов сульфидно-карбонат-кварцевых руд Вознесенского Cu-порфирового месторождения. С использованием микро-термокамеры Linkam TMS-600 и оптического микроскопа Olympus BX 51 изучены флюидные включения, на масс-спектрометрах Agilent 7700x и ELAN 9000 определены концентрации элементов-примесей, на масс-спектрометре Delta^{PLUS} Advantage исследован изотопный состав S. Установлено, что флюидные включения в кварце гомогенизировались в интервале температур 215–315 °С, а в кристаллизовавшемся позднее кальците – 230–280 °С. Включения содержат K-Na водно-хлоридные растворы с соленостью 3–12 мас.% NaCl-экв. Кварц обладает высокими концентрациями Al (184–5180 г/т), K (20.1–1040 г/т), Na (30.2–1570 г/т) и Ti (38.4–193 г/т). Спектры распределения редкоземельных элементов в пирите характеризуются накоплением легких лантаноидов ($La_N/Yb_N = 3.6–6.44$), а также наличием негативных аномалий Ce (0.7–0.92) и Eu (0.78–0.99). Значения Y/No в пирите варьируют от 27.6 до 36.8. Значения $\delta^{34}S$ в пирите составили $-1.01...0.8$ ‰, в халькопирите – 0.9 ‰. Результаты исследований свидетельствуют о формировании Cu-порфировой минерализации Вознесенского месторождения в мезотермальных условиях при участии кислого высокоглиноземистого K-Na водно-хлоридного флюида магматогенного генезиса, обогащенного легкими РЗЭ. Выявлены геохимические признаки взаимодействия флюида с вмещающими породами.

Ключевые слова: Южный Урал, Cu-порфировое месторождение, флюидные включения, элементы-примеси, LA-ICP-MS, изотопный состав серы

Для цитирования: Знаменский С.Е., Анкушева Н.Н., Артемьев Д.А. (2020). Вознесенское Cu-порфировое месторождение (Южный Урал): условия образования, элементы-примеси, изотопы серы и источники флюидов. *Георесурсы*, 22(3), с. 48–54. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.48-54>

Введение

Вознесенское Cu-порфировое месторождение расположено в зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале. Cu-порфировое оруденение, считавшееся до недавнего времени нетипичным для Урала, начинает приобретать все большее экономическое значение. В последние годы только на Южном Урале открыто несколько крупных Cu-порфировых месторождений, часть из которых уже отрабатывается или подготавливается к эксплуатации (Михеевское, Северо-Томинское и др.). Вместе с тем, степень изученности условий образования и генетических особенностей месторождений порфирового семейства на Урале остается недостаточной. Это касается и Вознесенского месторождения, которое многие исследователи относят к эталонным Cu-порфировым объектам, связанным с островодужным диоритовым магматизмом (Грабежев, 2009; Серавкин и др., 2011). Благодаря работам В.Б. Шишакова с соавторами (Шишаков и др., 1988), А.И. Грабежева и Е.А. Белгородского (Грабежев, Белгородский, 1992), А.М. Косарева с соавторами (Kosarev et al., 2014), С.Е. Знаменского с соавторами (Знаменский и др., 2019), изучены структура, петролого-геохимические

характеристики рудовмещающих пород, строение и состав околорудного ореола месторождения. С целью выяснения условий образования Cu-порфировой минерализации и природы минералообразующего флюида впервые на месторождении нами проведены термобарогеохимические исследования, определены концентрации элементов-примесей и изотопные соотношения S в минералах руд.

Краткая геологическая характеристика месторождения

Вознесенское месторождение расположено на северном окончании одноименного массива, в строении которого участвуют роговообманковые габбро-диориты, диориты и местами гранодиориты (рис. 1). U-Pb-возраст цирконов из диоритов массива составляет 412 ± 3 млн лет (Kosarev et al., 2014). Массив залегает в серпентинитовом меланже, содержащем блоки серпентинитокластических брекчий, пироксенитов, диабазов, базальтов и кремней неизвестного возраста, а также нижнедевонских органогенных известняков.

Прожилково-вкрапленная сульфидно-карбонат-кварцевая минерализация (рис. 2) пространственно тесно связана с дайками кварцсодержащих диорит-порфиритов, гранодиорит-порфиритов и плагиогранит-порфиритов (Знаменский и др., 2019). Для всех типов гранитоидов характерны порфировые выделения плагиоклаза и роговой обманки. Во вмещающих

* Ответственный автор: Знаменский Сергей Евгеньевич
E-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru

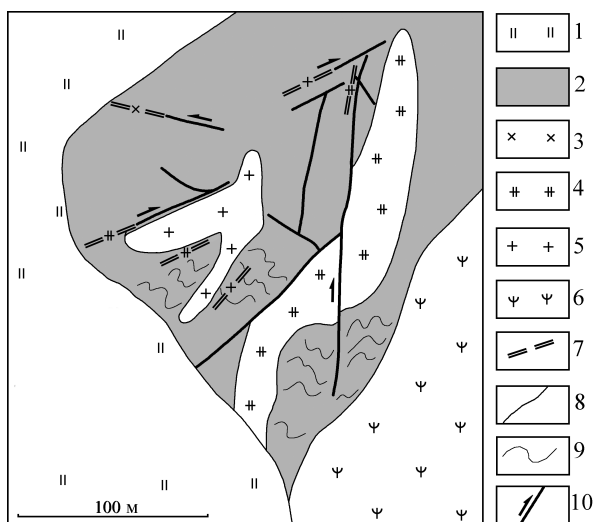


Рис. 1. Геолого-структурная схема Вознесенского месторождения (Знаменский и др., 2019). 1 – четвертичные отложения; 2 – роговообманковые габбро-диориты, диориты и гранодиориты Вознесенского массива; 3–5 – дайковая серия: 3 – диорит-порфиры, 4 – гранодиорит-порфиры, 5 – плагиогранит-порфиры, 6 – серпентиниты, 7 – дайки (показаны вне масштаба); 8 – геологические границы; 9 – полосчатость в диоритоидах Вознесенского массива; 10 – магма-рудоконтролирующие разрывы (стрелками показаны направления смещения крыльев).



Рис. 2. Прожилково-вкрапленная пирит-халькопирит-карбонат-кварцевая руда.

породах Вознесенского массива интенсивность оруденения снижается. Размещение даек контролируется разрывами близмеридионального, северо-западного и северо-восточного простирания, образующими внутри массива зону правого сдвига. Рудовмещающие гранитоиды относятся к островодужным известково-щелочным магматам нормальной щелочности. По геохимическим признакам они близки породам Вознесенского массива

и, по-видимому, представляют собой его позднюю «порфировую» фазу (Знаменский и др., 2019).

Главными рудными минералами в составе прожилково-вкрапленных сульфидно-карбонат-кварцевых руд являются пирит и халькопирит. Спорадически встречаются сфалерит, пирротин и молибденит. По данным В.Б. Шишакова с соавторами (Шишаков и др., 1988), молибденит присутствует в виде рассеянной пылевидной вкрапленности в редких кварцевых прожилках и лишь в отдельных случаях образует в этих прожилках единичные радиально-лучистые агрегаты размером 0.3–1.0 мм. Практического значения молибденитовая минерализация не имеет. Суммарное содержание сульфидов в общей массе руды обычно не превышает 2–3 %. По оптическим свойствам и данным термического анализа карбонат в рудах представлен кальцитом. Околорудные метасоматиты имеют серицит-кварцевый или серицит-кварц-хлоритовый состав, часто с примесью карбоната.

В метасоматитах отдельных даек присутствуют биотит и калиевый полевой шпат в ассоциации с магнетитом. На удалении от рудного ореола породы Вознесенского массива подверглись пропиловым изменениям хлорит-эпидотовой и актинолит-эпидотовой фаций.

Методы и результаты исследований Флюидные включения

Изучены флюидные включения в кварце и более позднем кальците штоковерковых руд. Исследования проведены в лаборатории термобарогеохимии Южно-Уральского государственного университета (г. Миасс, аналитик Н.Н. Анкушева). Термометрические измерения осуществлялись в микротермокамере TMS-600 (Linkam) с программным обеспечением LinkSystem 32 DV-NC и оптическим микроскопом Olympus BX51. Интерпретация температур эвтектики растворов во включениях проведена с использованием работы (Davis et al., 1990). Концентрации солей в растворах включений определялись по финальным температурам плавления льда во включениях согласно (Bodnar, Vityk 1994). Температуры гомогенизации включений приняты за минимальные температуры минералообразования (Roedder, 1984). Обработка результатов выполнена в программе Statistica 12. Результаты приведены по 140 включениям.

Кварц в рудных жилах образует крупные зерна, минерал полупрозрачный до молочно-белого, среднезернистый. В нем фиксируются сингенетичные двухфазные включения размером 10–15 мкм (рис. 3а, 2). Газовые вакуоли занимают в них до 15–20 % объема. Включения имеют овальную, угловатую форму, иногда с небольшими отростками и/или с элементами кристаллографических граней и распространены равномерно, встречаются, как одиночно, так и группами по 2–3 включения.

Для включений получены температуры эвтектики, равные $-21 \dots -24$ °С, и температуры окончания плавления льда, равные $-8.3 \dots -3.7$ °С. Эти данные отвечают хлоридному флюиду, содержащему ионы К и Na, с концентрацией 4.8–12 мас. % NaCl-экв. с модой 8–9 мас. % (рис. 3б). Температуры гомогенизации (в жидкость) составили 215–315 °С с полимодальным распределением значений (рис. 3в).

Кальцит образует полупрозрачные зерна со слабым двупреломлением и скрытокристаллические агрегаты и прожилки, рассекающие кварц. В нем также проанализированы сингенетичные двухфазные включения (рис. 3а, 1). Они имеют размеры 8–15 мкм, изометричную или извилистую форму, расположены одиночно, газовые вакуоли в них не крупные, занимают до 15 % объема включения.

Температуры эвтектики растворов во включениях, варьирующие от -21 до -23 °С, указывают на содержание во флюиде хлоридов Na и К. Концентрации солей, согласно температурам плавления льда ($T_{пл} = -4 \dots -2$ °С), составляют 3–10 мас. % NaCl-экв. с бимодальным распределением значений и невыраженными модами 3–4 и 7–8 мас. % (рис. 3б). Температуры гомогенизации в жидкую фазу составили 230–280 °С с пиками 240–250 и 260–270 °С (рис. 3в).

Значения температур гомогенизации и солености флюида во включениях как в кварце, так и в кальците характеризуются слабой положительной корреляцией (рис. 3г). Большинство включений в кварце и кальците

характеризуются сходными параметрами и соевым составом, но выделяются более высококонцентрированные включения в кварце и низкосолёные в кальците. Это может свидетельствовать об отложении обоих минералов в результате эволюции (остывания) единого по составу и генезису флюида.

В кальците и кварце изучены также вторичные двухфазные включения размерами первые микрометры, трассирующие трещины в минералах (рис. 3а). Для них получены концентрации солей 1.5–1.9 мас. % NaCl-экв. ($T_{пл.} = -0.9 \dots -1.1 \text{ } ^\circ\text{C}$) и температуры гомогенизации (в жидкость), равные 110–120 $^\circ\text{C}$ (рис. 3а). Кроме того, в большом количестве фиксируются однофазные включения размерами первые микрометры, располагающиеся вокруг двухфазных сингенетичных включений.

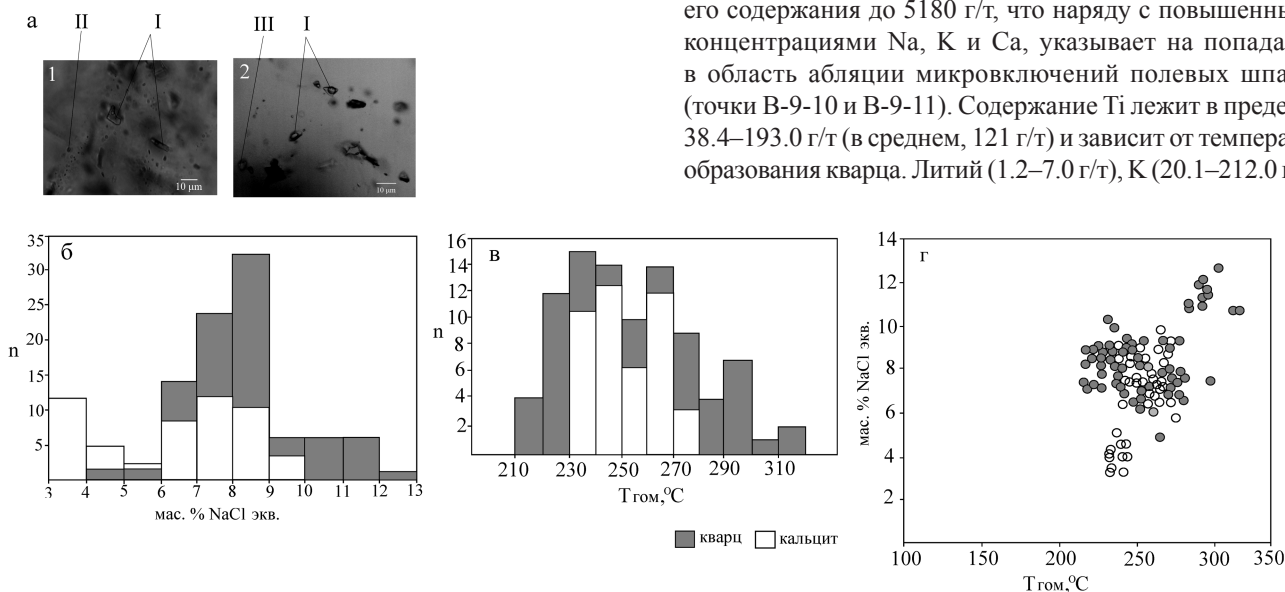


Рис. 3. Результаты исследований флюидных включений. а – типы флюидных включений в кальците (1) и кварце (2): I – первичные двухфазные; II – вторичные двухфазные; III – однофазные. б, в – распределение значений солености (б) и температур гомогенизации (в); г – количество замеров; г – соотношение солености и температур гомогенизации включений.

Элементы-примеси в кварце

Концентрации элементов-примесей в кварце определены методом лазерной абляции с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent 7700х 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).

Основными элементами-примесями в кварце являются: Al (184–5180 г/т), К (20.1–1040 г/т), Na (30.2–1570 г/т) и Ti (38.4–193 г/т) (табл. 1), которые чаще всего входят в его структуру и зависят от условий формирования. В повышенных концентрациях содержатся также Li, Mg, P, Ca, Sc и Fe. Содержание Al в решетке кварца, зависящее от pH флюида, варьирует в пределах 184–750 г/т (в среднем, 440 г/т). В отдельных случаях отмечается увеличение его содержания до 5180 г/т, что наряду с повышенными концентрациями Na, К и Ca, указывает на попадание в область абляции микровключений полевых шпатов (точки В-9-10 и В-9-11). Содержание Ti лежит в пределах 38.4–193.0 г/т (в среднем, 121 г/т) и зависит от температур образования кварца. Литий (1.2–7.0 г/т), К (20.1–212.0 г/т),

Элемент/ образец	Li	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Sc	Ti	Fe
В-6-1	6.09	71	21.5	184	40	20.1	108	14.23	166	6.7
В-6-2	5.3	30.2	23.19	527	29.2	160.4	47.7	12.89	193	5.37
В-6-3	4.79	44.8	16.28	384	30.5	109.2	61.8	12.37	117	3.49
В-6-4	4.47	35	21.6	471	31.4	174.1	55	12.03	167	5.65
В-6-5	5.59	59.5	23.05	557	38.8	141.7	60.8	11.43	164	5.29
В-6-6	7	33.1	21.4	450	33	186	74	11.3	168	6.8
В-6-7	5.15	47.41	23	516	42.7	162.9	75.9	10.43	159	5.69
В-6-8	4.25	45	9.23	259	40.7	56.9	84.6	10.12	146	3.28
В-6-9	5.01	36.3	25.25	539	37.6	186.6	60	9.94	177	6.65
В-9-1	3.99	66.7	6.66	202	29.1	52.5	94	9.59	146	2.46
В-9-2	2.92	53.7	4.38	245	34.1	70.8	79	8.65	58.9	1.09
В-9-3	2.75	76.6	19.69	400	31.9	132	67.5	8.46	76.3	10.88
В-9-4	4.78	42.8	17.8	522	40.2	186.5	85	8.09	78.4	6.54
В-9-5	1.23	44.5	4.87	261	40	84.5	101	8.16	38.4	1.5
В-9-6	2.74	48	10.64	426	44.5	132.8	77	8.06	62.3	7.61
В-9-7	4.02	174	17.1	620	44	134.6	56.7	7.77	134	6.18
В-9-8	1.23	47.73	49	750	49.8	158	123	7.85	59	36
В-9-9	3.07	57.9	11.7	588	46.6	212	145	7.63	76.6	6.3
В-9-10	3.57	72	35	1370	46.4	532	131	7.58	86.4	20.7
В-9-11	1.94	1570	124	5180	55.3	1040	350	7.34	88	66.7

Табл. 1. Содержания элементов-примесей в кварце, г/т

Mg (4.4–49.0 г/т) и Na (30.2–174.0 г/т) могут входить в незначительных количествах в кристаллическую решетку кварца, но обычно их повышенные концентрации связаны с флюидными включениями, содержащими хлориды в жидкой фазе. Так, в точке В-9-7 содержание натрия резко отличается от соседних точек, вследствие попадания в зону абляции включений. Содержание Са варьирует в пределах 47.7–108.0 г/т, более высокие концентрации могут быть связаны с микровключениями кальцита и полевых шпатов в кварцевых жилах (точки В-9-10 и В-9-11). Нормальные концентрации Fe для кварца Вознесенского месторождения лежат в пределах 3.3–10.9 г/т (в среднем, 5.4 г/т). Более высокие содержания, достигающие до 67 г/т, вероятно, связаны с микровключениями карбонатов (точка В-9-8) и полевых шпатов (точки В-9-10 и В-9-11). Содержания Р и Sc однородны, но могут служить только информативными значениями, поскольку в кремнекислородных соединениях в масс-спектрометрии наблюдаются интерференционные наложения ^{31}P с $^{30}\text{Si}+\text{H}$ или $^{14}\text{N}+^{16}\text{O}+\text{H}$ и другие, а ^{45}Sc с $^{29}\text{Si}+^{16}\text{O}$ или $^{28}\text{Si}+^{17}\text{O}$.

Распределение редкоземельных элементов и иттрия в рудном пирите

Содержания редкоземельных элементов и иттрия в пирите определены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе ELAN 9000 фирмы PerkinElmer 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: $\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N / (\text{Tb}_N \times \text{Eu}_N)^{0.5})^{0.5}$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_N / ((2\text{La}_N + \text{Sm}_N)/3)$. Результаты определений приведены в табл. 2.

Пирит имеет следующие содержания редкоземельных элементов (РЗЭ), Y и значения геохимических коэффициентов: $\Sigma\text{PЗЭ} = 2.7\text{--}6.45$ г/т, Y = 0.8–2.21 г/т, $\text{La}_N/\text{Yb}_N = 3.6\text{--}6.44$, $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 0.97\text{--}1.34$, $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.78\text{--}0.99$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.7\text{--}0.92$, Y/Ho = 27.6–36.8.

Изотопный состав серы сульфидов

Стабильные изотопы серы изучены в пирите и халькопирите руд (табл. 3). Определения изотопного состава серы выполнены на масс-спектрометре Delta^{PLUS} Advantage, сопряженным с элементарным анализатором EA Flash 1112 и интерфейсом ConFlo III в Институте минералогии ЮУ ФНИЦ 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 –1.01...0.8 ‰, в халькопирите – 0.9 ‰.

Обсуждение результатов и основные выводы

По данным термобарогеохимических исследований, рудный кварц Вознесенского месторождения отлагался при температурах не менее 215–315 °С, а отлагавшийся позднее кальцит – при 230–280 °С. Минералообразующий флюид характеризуется соленостью, которая во включениях в кварце варьирует от 4.8 до 12 мас. % NaCl-экв., в кальците – от 3 до 10 мас. % NaCl-экв. Кристаллизация кварца и кальцита происходила из K-Na водно-хлоридного

Образец/ элемент	В3-7	В3-9	В3-12	В3-11	В3-14	В3-13
La	1.1	0.5	1.7	0.7	1.3	0.6
Ce	1.9	1	2.45	1.35	2.1	0.9
Pr	0.16	0.11	0.23	0.14	0.21	0.12
Nd	0.65	0.47	0.76	0.52	0.63	0.43
Sm	0.17	0.1	0.19	0.14	0.16	0.1
Eu	0.056	0.025	0.062	0.04	0.05	0.03
Gd	0.2	0.12	0.25	0.17	0.21	0.13
Tb	0.03	0.03	0.04	0.023	0.03	0.02
Dy	0.24	0.14	0.28	0.18	0.24	0.16
Ho	0.05	0.029	0.06	0.04	0.05	0.031
Er	0.16	0.09	0.18	0.12	0.15	0.08
Tm	0.024	0.013	0.029	0.02	0.024	0.011
Yb	0.17	0.1	0.19	0.14	0.16	0.08
Lu	0.027	0.015	0.031	0.021	0.023	0.012
Y	1.6	0.8	2.21	1.33	1.45	1.13
$\Sigma\text{PЗЭ}$	4.94	2.73	6.45	3.6	5.34	2.7
La_N/Yb_N	4.66	3.6	6.44	3.6	5.85	5.39
La_N/Sm_N	4.18	3.23	5.78	3.23	5.25	3.87
Gd_N/Yb_N	0.97	0.99	1.09	1.0	1.09	1.34
Eu/Eu*	0.99	0.78	0.95	0.9	0.93	0.9
Ce/Ce*	0.82	0.92	0.7	0.9	0.78	0.71
Y/Ho	32	27.6	36.8	33.3	29.2	36.5

Табл. 2. Содержания редкоземельных элементов и иттрия в пирите, г/т

№ n/n	Номер пробы	Изотопный состав серы $\delta^{34}\text{S}$ ‰, CDT	Примечание
1	В3-7п	0.72	пирит
2	В3-8п	-1.01	пирит
3	В3-9п	-0.07	пирит
4	В3-11п	-0.08	пирит
5	В3-12п	-0.06	пирит
6	В3-14п	0.80	пирит
7	В3-17х	0.90	халькопирит
8	В3-19п	0.04	пирит

Табл. 3. Изотопный состав серы в сульфидах

флюида. Полученные значения температур отвечают условиям мезотермального серицит-кварцевого метасоматоза, которому подверглись рудоносные гранитоиды, и, в целом, сопоставимы с результатами изучения температурного режима образования Cu-порфирового оруденения в серицит-кварцевых метасоматитах многих других порфировых месторождений Южного Урала, связанных с островодужным диоритовым магматизмом (Грабежев, 2009). Например, на Михеевском месторождении Cu-Мо-порфировая минерализация сформировалась при температурах 250–300 °С (Абрамова и др., 2016).

Существование однофазных газовых, жидкостных и более концентрированных двухфазных включений свидетельствует о гетерогенизации флюида (Прокофьев и др., 1994 и ссылки), что позволяет считать температуры гомогенизации включений истинными температурами флюида при минералообразовании. В свою очередь, наличие гетерогенного флюида, состоящего из концентрированного водно-солевого раствора в равновесии с газовой фазой, свидетельствует о его вскипании в условиях падения давления.

С помощью высокочувствительного метода LA-ICP-MS, впервые использованного при изучении кварца медно-порфировых месторождений Южного Урала,

установлено, что кварц Вознесенского месторождения характеризуется высокими содержаниями Al (184–5180 г/т) и Ti (38.4–193.0 г/т). Концентрации Al в кварце отражают растворимость этого элемента в минералообразующем флюиде, которая в значительной мере зависит от pH флюида (Rusk et al., 2008). При относительно невысоких температурах (< 500 °C) концентрации Al в кварце связаны с pH флюида обратной корреляционной зависимостью. Результаты исследований свидетельствуют о том, что кварц Вознесенского месторождения, кристаллизовался из высокоглиноземистого кислого флюида.

По количественным соотношениям Al и Ti в кварце Вознесенское месторождение сопоставимо с другими Cu-порфирированными месторождениями мира. На диаграмме Al–Ti, предложенной Б.Г. Раском (Rusk, 2012) для разделения по этому показателю эпitherмальных, мезотермальных орогенных и порфирированных месторождений, точки составов кварца Вознесенского месторождения попадают в поле кварца порфирированных месторождений или группируются около этого поля (рис. 4). Нами были определены также содержания РЗЭ и близкого к ним по химическим свойствам Y в рудном пирите месторождения. Исследования последних лет показали (Знаменский, 2017; Rimskaya-Korsakova, Dubinin, 2003; Guangzhou et al., 2009; и др.), что составы РЗЭ и Y в сульфидах наследуют состав флюида, из которого они кристаллизуются, и могут служить показателем его физико-химических параметров и источника. Лантаноиды и иттрий концентрируются в сульфидах в дефектах кристаллической решетки и во флюидных включениях. Кроме того, тяжелые РЗЭ могут входить в кристаллическую решетку сульфидов, а легкие лантаноиды сорбируются на их поверхности в виде свободных ионов и, возможно, в виде гидроксокомплексов (Rimskaya-Korsakova, Dubinin, 2003).

Рудный пирит Вознесенского месторождения обладает невысокими содержаниями РЗЭ ($\Sigma \text{РЗЭ} = 2.7\text{--}6.45$ г/т) и Y (0.8–2.21 г/т). Спектры распределения РЗЭ обогащены легкими лантаноидами ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 3.6\text{--}6.44$), что характерно для минералов, кристаллизующихся из кислых флюидов с низким содержанием комплексообразующих лиганд (Schwim, Markl, 2005), а также небольшими негативными аномалиями Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.78\text{--}0.99$) и Ce ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.7\text{--}0.92$) (рис. 5). Дифференциация внутри тяжелых лантаноидов не выражена ($\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 0.97\text{--}1.34$).

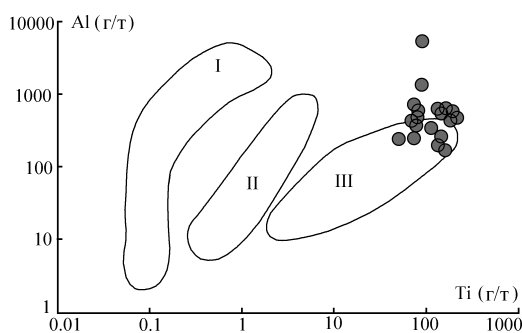


Рис. 4. Диаграмма Al–Ti для кварца Вознесенского месторождения. Римскими цифрами обозначены поля составов рудного кварца эпitherмальных (I), мезотермальных орогенных золоторудных (II) и порфирированных (III) месторождений (Rusk, 2012). Данные по Вознесенскому месторождению показаны серыми кружками.

Окислительно-восстановительный потенциал Eu в водных растворах зависит от ряда факторов и, главным образом, от температуры (Sverjensky, 1984). Отрицательные аномалии Eu свидетельствуют о кристаллизации пирита из относительно окисленного флюида при невысоких температурах, по-видимому, менее 250 °C (Bau, Möller, 1992).

Отрицательные аномалии Ce могли возникнуть в результате взаимодействия флюида с морскими известняками, которые присутствуют в экзоконтактных зонах Вознесенского массива. Для морских известняков характерны отрицательные аномалии Ce, которые при взаимодействии флюид/известняк сохраняются (Castorina, Masi, 2008). Кроме того, в рудообразующую систему месторождения могли вовлекаться окисленные метеорные воды, на что косвенно указывает слабый положительный тренд зависимости между температурами гомогенизации включений и соленостью флюидов (Wilkinson, 2001). Разбавление флюидов метеорными водами привело к падению температур и солёности флюидов.

Об источниках рудообразующих флюидов позволяет судить величина отношения Y/No в минералах руд (Bau, 1996). Значения Y/No в пирите Вознесенского месторождения варьируют в интервале 27.6–36.8. Часть этих значений попадает в интервал величин Y/No, характерных для рудомещающих гранитоидов (29.4–35.7), другая – для морских карбонатов (рис. 6). Результаты исследований позволили предположить участие в рудообразующих процессах месторождения флюида магматогенной природы и, как и отрицательные аномалии Ce, указывают на его взаимодействие с вмещающими известняками. Следует отметить, что спектры распределения РЗЭ в пирите очень близки трендам распределения лантаноидов в рудоносных гранитоидах. Хондрит-нормированные спектры распределения РЗЭ в гранитоидах месторождения также характеризуются обогащением легкими лантаноидами ($\text{La}_N/\text{Yb}_N = 1.5\text{--}6.0$) и отсутствием дифференциации среди тяжелых редких земель ($\text{Gd}_N/\text{Yb}_N = 0.83\text{--}1.07$) (Знаменский и др., 2019). По нашему мнению, это может служить дополнительным аргументом в пользу магматогенной природы рудообразующего флюида.

Участие в процессах рудообразования магматогенных флюидов подтверждает результаты изотопного анализа S в сульфидах. Значения $\delta^{34}\text{S}$, составляющие в пирите $-1.01\text{--}0.8$ ‰, в халькопирите -0.9 ‰, близки метеоритному стандарту. Полученные величины $\delta^{34}\text{S}$ соответствуют изотопным соотношениям серы в сульфидах большинства порфирированных месторождений Южного Урала, а также Северной и Южной Америки (0 ± 5 ‰) (Грабежев, 2009; Ohmoto, Rye, 1979; Ohmoto, Goldhaber, 1997).

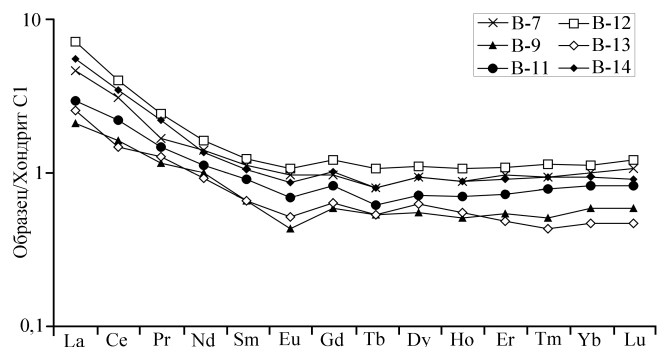


Рис. 5. Графики распределения РЗЭ в пирите

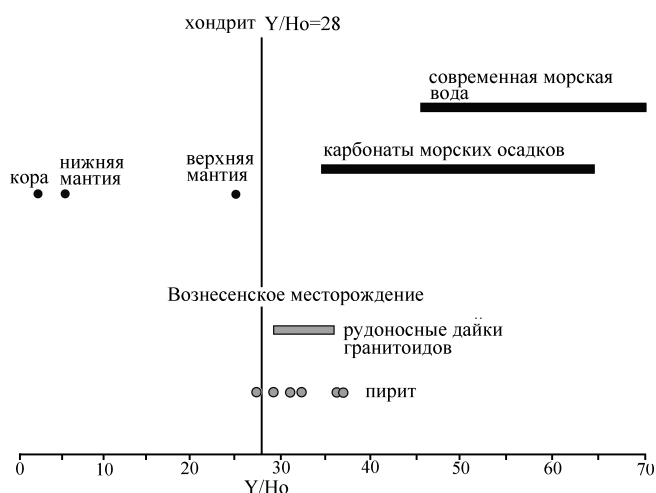


Рис. 6. Величина отношений Y/Ho в пирите. Значения Y/Ho в хондрите, коре, верхней и нижней мантии, морской воде и карбонатах морских осадков по (Bau, 1996; Bau, Dulski, 1995), в рудоносных дайках гранитоидов Вознесенского месторождения по (Знаменский и др., 2019).

Таким образом, Cu-порфировая минерализация Вознесенского месторождения формировалась в мезотермальных условиях при участии кислых K-Na водно-хлоридных флюидов магматогенной природы, обогащенных алюминием и легкими редкоземельными элементами. Падение температур и солёности флюида обусловлено разбавлением его метеорными водами. Установлены геохимические признаки взаимодействия флюида с вмещающими известняками, выраженные в отрицательных аномалиях Ce и повышенных значениях коэффициента Y/Ho в рудном пирите.

Финансирование

Полевые работы проведены в рамках программы государственного заказа Института геологии УФИЦ РАН №0246-2019-0078. Изотопно-геохимические исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант №№ 17-45-020717). Термобарогеохимические и LA-ICP-MS исследования поддержаны госзаказом Института минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН (2019–21 гг.).

Литература

- Абрамов С.С., Плотинская О.Ю., Грознова Е.О. (2016). История гидротермальных процессов на Михеевском Mo-Cu месторождении по данным изучения вторичных изменений и флюидных включений. *Мат. XVII Всерос. конф. по термобарогеохимии*. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, с. 11–12.
- Грабежев А.И. (2009). Sr-Nd-C-O-H-S изотопно-геохимическая характеристика медно-порфировых флюидно-магматических систем Южного Урала: вероятные источники вещества. *Литосфера*, 6, с. 66–89.
- Грабежев А.И., Белгородский Е.А. (1992). Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений. Екатеринбург: Наука, Урал. Отделение, 199 с.
- Знаменский С.Е. (2017). Редкоземельные элементы и иттрий в кальците и пирите Орловского месторождения золота (Южный Урал). *Литосфера*, 1, с. 135–146.
- Знаменский С.Е., Шафигуллина Г.Т., Знаменская Н.М., Косарев А.М. (2019). Вознесенское медно-порфировое месторождение (Южный Урал): структурный контроль и геохимия интрузивных пород. *Вестник Академии наук Республики Башкортостан*, 2, с. 25–35. DOI: 10.24411/1728-5283-2019-10107
- 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, с. 1012–1029.

Серавкин И.Б., Родичева З.И., Миннибаева К.Р. (2011). Медно-порфировые месторождения Южного Урала (обзор). *Геологический сборник № 9*. ИГ УНЦ РАН. 2011, с. 186–200.

Шишаков В.Б., Сергеева Н.Е., Сурин С.В. (1988). Вознесенское медно-порфировое месторождение на Южном Урале. *Геология рудных месторождений*, 2, с. 85–90.

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, pp. 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>

Bau M., Dulski, P. (1995). Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119, pp. 213–223. <https://doi.org/10.1007/BF00307282>

Bau M., Möller P. (1992). Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineralogy and Petrology*, 45, pp. 231–246. <https://doi.org/10.1007/BF01163114>

Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994). Interpretation of microthermometric data for H_2O -NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications (Eds. De Vivo B. and Frezzotti M.L.). Pontignana-Siena, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1994, pp. 117–130.

Castorina F., Masi U. (2008). REE and Nd-isotope evidence for the origin siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco). *Ore Geology Reviews*, 34, pp. 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.03.001>

Davis D.W., Lowenstein T.K., Spenser R.J. (1990). Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl- H_2O , NaCl-KCl- H_2O , NaCl-MgCl₂- H_2O and CaCl₂-NaCl- H_2O . *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 54, pp. 591–601. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90355-O](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90355-O)

Guangzhou M., Renmin H., Jianfeng G., Weiqiang L., Kuidong Z., Guangming L. (2009). Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China. *Journal of rare earths*, 27(6), pp. 1079–1087. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60392-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60392-0)

Kosarev A.M., Puchkov V.N., Seravkin I.B., Kholodnov V.V., Grabezhtv A.I., Ronkin Y.L. (2014). New data on the age and geodynamic position of copper-porphry mineralization in the Main Uralian Fault zone (Southern Urals). *Doklady Earth Sciences*, 495(1), pp. 1317–1321. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14111004X>

McDonough W. F., Sun S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, pp. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)

Ohmoto H., Rye R. O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.-Y.: John Wiley and Sons, pp. 509–567.

Ohmoto H., Goldhaber M. B. (1997). Sulfur and carbon isotopes. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.-Y.: Wiley, pp. 517–611.

Rimskaya-Korsakova M.N., Dubinin A.V. (2003). Rare earth elements in sulfides of submarine hydrothermal vents of the Atlantic ocean. *Doklady Earth Sciences*, 389(3), pp. 432–436.

Roedder E. (1984). Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy*, 12, 646 p.

Rusk B.G. (2012). Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. New-York: Springer, 360 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22161-3_14

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), pp. 547–550. <https://doi.org/10.1130/G24580A.1>

Schwim G., Markl G. (2005). REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology*, 216, pp. 225–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.012>

Sverjensky D.A. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Science Letters*, 67, pp. 70–78.

Wilkinson J.J. (2001). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55, pp. 229–272. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00047-5)

Сведения об авторах

Сергей Евгеньевич Знаменский – доктор геол.-мин. наук, главный научный сотрудник, Институт геологии УФИЦ РАН Россия, 450077, Уфа, ул. К. Маркса, 16/2

Наталья Николаевна Анкушева – канд. геол.-мин. наук, научный сотрудник, Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН Россия, 456317, Миасс, Ильменский заповедник, 1

Дмитрий Александрович Артемьев – канд. геол.-мин. наук, научный сотрудник, Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН Россия, 456317, Миасс, Ильменский заповедник, 1

Статья поступила в редакцию 09.01.2020;
Принята к публикации 11.06.2020; Опубликована 30.09.2020

Vosnesensky Cu-porphyry deposit (Southern Urals): formation conditions, trace elements, sulfur isotopes and fluid sources

S.E. Znamensky^{1*}, N.N. Ankusheva², D.A. Artemiev²

¹Institute of Geology of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

²Institute of Mineralogy of the South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences, Miass, Russian Federation

*Corresponding author: Sergey E. Znamensky, e-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru

Abstract. The paper shows new fluid inclusion and isotopic-geochemical data for minerals from sulphide-carbonate-quartz veins of Vosnesensky Cu-porphyry deposit. Fluid inclusions were analyzed by means Linkam TMS-600 cryostage equipped with Olympus BX 51 optical microscope; trace element amounts were performed used Agilent 7700x and ELAN 9000 mass-spectrometers; sulphur isotopic composition was analyzed on DeltaPLUS Advantage mass-spectrometer. We determined that fluid inclusions in quartz were homogenized between 215 and 315 °C, and in latest calcite, they are 230–280 °C. Fluids are K-Na water chloride with salinity of 3–12 wt % NaCl-eq. Quartz contain high amounts of Al (184–5180 ppm), K (20.1–1040 ppm), Na (30.2–1570 ppm) and Ti (38.4–193 ppm). The REE distribution spectra of pyrite are characterized by light lanthanides accumulation (LaN/YbN = 3.6–6.44), and negative of Ce anomalies (0.7–0.92) and Eu (0.78–0.99). The Y/Ho ratio in pyrite varies from 27.6 up to 36.8. The $\delta^{34}\text{S}$ values in pyrite were –1.01...0.8 ‰, in chalcopyrite – 0.9 ‰. The data testify the Cu-porphyry mineralization of Vosnesensky deposit was formed due to magmatic acid high-aluminous K-Na chloride fluid enriched with light REE in mesothermal environment. We identified the geochemical markers of interaction between fluid and host rocks.

Keywords: Southern Urals, Cu-porphyry deposit, fluid inclusions, trace elements, LA-ICP-MS, sulphur isotopic composition

Recommended citation: Znamensky S.E., Ankusheva N.N., Artemiev D.A. (2020). Vosnesensky Cu-porphyry deposit (Southern Urals): formation conditions, trace elements, sulfur isotopes and fluid sources. *Georesursy = Georesources*, 22(3), pp. 48–54. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.48-54>

References

- Abramov S.S., Plotinskaya O.YU., Groznova Ye.O. (2016). History of hydrothermal processes at the Mikheevsky Mo-Cu field according to the study of secondary changes and fluid inclusions. Proc. XVII All-Russ. Conf. on Thermobaric geochemistry. Ulan-Ude: BNTS SO RAN, pp. 11–12. (In Russ.)
- Bau M. (1996). 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.*, 123, pp. 323–333. <https://doi.org/10.1007/s004100050159>
- Bau M., Dulski, P. (1995). Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 119, pp. 213–223. <https://doi.org/10.1007/BF00307282>
- Bau M., Möller P. (1992). Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineralogy and Petrology*, 45, pp. 231–246. <https://doi.org/10.1007/BF01163114>
- Bodnar R.J., Vityk M.O. (1994). Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications (Eds. De Vivo B. and Frezzotti M.L). Pontignana-Siena, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1994, pp. 117–130.
- Castorina F., Masi U. (2008). REE and Nd-isotope evidence for the origin siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco). *Ore Geology Reviews*, 34, pp. 337–342. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.03.001>
- 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. Et Cosmochim. Acta*, 54, pp. 591–601. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90355-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90355-0)
- Grabazhev A.I. (2009). Sr-Nd-C-O-H-S isotope-geochemical description of South Urals porphyry-copper fluid-magmatic systems: probable sources of matter. *Litosfera*, 6, pp. 66–89. (In Russ.)
- Grabazhev A.I., Belgorodsky E.A. (1992). Productive granites and metasomatites of copper-porphyry deposits. Ekaterinburg: Nauka, 199 p. (In Russ.)

Guangzhou M., Renmin H., Jianfeng G., Weiqiang L., Kuidong Z., Guangming L. (2009). Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China. *Journal of rare earths*, 27(6), pp. 1079–1087. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60392-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60392-0)

Kosarev A.M., Puchkov V.N., Seravkin I.B., Kholodnov V.V., Grabezhtv A.I., Ronkin Y.L. (2014). New data on the age and geodynamic position of copper-porphyry mineralization in the Main Uralian Fault zone (Southern Urals). *Doklady Earth Sciences*, 495(1), pp. 1317–1321. <https://doi.org/10.1134/S1028334X1411004X>

McDonough W. F., Sun S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, pp. 223–253. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00140-4)

Ohmoto H., Rye R. O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.-Y.: John Wiley and Sons, pp. 509–567.

Ohmoto H., Goldhaber M. B. (1997). Sulfur and carbon isotopes. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.-Y.: Wiley, pp. 517–611.

Prokofev V.Y., Afanaseva Z.B., Ivanova G.F., Boiron M.C., Marignac C. (1994). Study of fluid inclusions in minerals of the Olimpiadinskoe Au (Sb-W) deposit (Enisey Mountain-Ridge). *Geokhimiya*, pp. 1012–1029. (In Russ.)

Rimskaya-Korsakova M.N., Dubinin A.V. (2003). Rare earth elements in sulfides of submarine hydrothermal vents of the Atlantic ocean. *Doklady Earth Sciences*, 389(3), pp. 432–436.

Roedder E. (1984). Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy*, 12, 646 p.

Rusk B.G. (2012). Cathodoluminescent textures and trace elements in hydrothermal quartz. *Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics*. New-York: Springer, 360 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22161-3_14

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), pp. 547–550. <https://doi.org/10.1130/G24580A.1>

Schwim G., Markl G. (2005). REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology*, 216, pp. 225–248. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.012>

Shishakov V.B., Sergeeva N.E., Surin S.V. (1988). The Voznesenskoe porphyry copper deposit at South Urals. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy*, 2, pp. 85–90. (In Russ.)

Sverjensky D.A. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Science Letters*, 67, pp. 70–78.

Wilkinson J.J. (2001). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55, pp. 229–272. [https://doi.org/10.1016/S0024-4937\(00\)00047-5](https://doi.org/10.1016/S0024-4937(00)00047-5)

Znamensky S.E. (2017). Rare earth elements and yttrium in calcite and pyrite of the Orlovka gold deposit (the Southern Urals). *LITHOSPHERE (Russia)*, 1, pp. 135–146. (In Russ.)

Znamensky S.E., Shafigullina G.T., Znamenskaya N.M., Kosarev A.M. (2019). The Voznesenka porphyry copper deposit (South Urals): structural control of mineralization and geochemistry of intrusive rocks. *Vestnik Akademii nauk Respubliki Bashkortostan*, 2, pp. 25–35 (In Russ.)

About the Authors

Sergey E. Znamensky – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Chief Researcher, Institute of Geology of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences

16/2 K. Marx st., Ufa, 450077, Russian Federation

Natalya N. Ankusheva – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Researcher, Institute of Mineralogy of the South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences

1 Ilmensky Zapovednik, Miass, 456317, Russian Federation

Dmitry A. Artemiev – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Researcher, Institute of Mineralogy of the South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of the Urals Branch of the Russian Academy of Sciences

1 Ilmensky Zapovednik, Miass, 456317, Russian Federation

Manuscript received 9 January 2020;

Accepted 11 June 2020; Published 30 September 2020