

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИТТРИЙ
В КАЛЬЦИТЕ И ПИРИТЕ ОРЛОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА
(ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2017 г. С. Е. Знаменский

*Институт геологии Уфимского научного центра РАН
450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2
E-mail: Znamensky_Sergey@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.03.2016 г.

Принята к печати 01.06.2016 г.

Рассмотрены данные по распределению РЗЭ и Y в кальците и пирите Орловского месторождения золота. Установлены две обстановки, в которых эволюционировал рудообразующий флюид: ранняя высокотемпературная (>200–250°C) и поздняя низкотемпературная (<200°C). **Высокотемпературная обстановка** характеризует условия генерации флюида на прогрессивной стадии зеленосланцевого динамометаморфизма вмещающих пород. Ее индикатором являются положительные аномалии Eu и Y в кальците. В низкотемпературных условиях, существовавших, по-видимому, на регрессивной стадии, сформировались минералы рудного парагенезиса (кальцит и пирит). Показано, что отрицательные аномалии Ce в кальците могут быть обусловлены взаимодействием флюида с известняками, а также присутствием метеорной или морской воды. Величина отношений Y/No в кальците указывает на участие в рудообразовании морской воды. Значения Y/No в пирите соответствуют величинам этого отношения во вмещающих эффузивных и вулканогенно-осадочных породах.

Ключевые слова: Южный Урал, месторождение золота, редкоземельные элементы, иттрий, аномалии Eu/Eu*.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы относятся к числу важнейших геохимических индикаторов процессов гидротермального рудообразования. Исследование поведения РЗЭ в минералах позволяет оценить физико-химические параметры, состав и источники минералообразующих флюидов.

В настоящей статье рассмотрены результаты изучения распределения редкоземельных элементов и близкого к ним по химическим свойствам иттрия в кальците и пирите Орловского золото-сульфидно-кварцевого месторождения. Оно расположено на Южном Урале в зоне Главного Уральского разлома, в 60 км севернее г. Учалы Республики Башкортостан (рис. 1). Образовалось в сутурной зоне на позднепалеозойском этапе общей коллизии в условиях надвиговых деформаций [1].

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение локализовано в зоне взброса юго-восточного падения. Разлом проходит вдоль контакта серпентинитового меланжа с расположенным восточнее блоком осадочных, вулканогенно-осадочных и эффузивных пород ранне-среднедевонского воз-

раста (см. рис. 1). Зона взброса характеризуется чешуйчатой структурой и интенсивным зеленосланцевым динамометаморфизмом слагающих его пород. В наиболее полных фрагментах разрез среднедевонских отложений представлен тремя пачками (снизу вверх): известняки с прослоями углеродсодержащих глинисто-кремнистых сланцев, алевролитов и песчаников; слоистые вулканогенно-осадочные породы основного состава; пироксен-плагиоклазовые порфириты и их брекчии.

Основные запасы золота содержит Орловская рудная зона. Она приурочена к разлому, разделяющему тектонические пластины. К востоку от нее во вторичных разрывах чешуйчатого взброса вскрыто несколько мелких золотоносных зон. Промышленное значение имеет минерализованная зона Жила № 2. Рудные тела представляют собой зоны альбит-биотит-кварц-хлорит-эпидот-актинолитовых сланцев, включающих более поздние сульфидно-карбонат-кварцевые прожилки с самородным золотом. Иногда в прожилках присутствуют альбит и пренит. Карбонат представлен кальцитом, который содержит (мас. %): 59.6–70.7 CaO, 0.07–0.40 MgO, 0.19–0.36 MnO, 0.14–0.20 Fe₂O₃. Среди сульфидов, развитых преимущественно в зальбандах прожилков, преобладает пирит. Кроме того, в незначительных количествах содержатся халькопирит, галенит

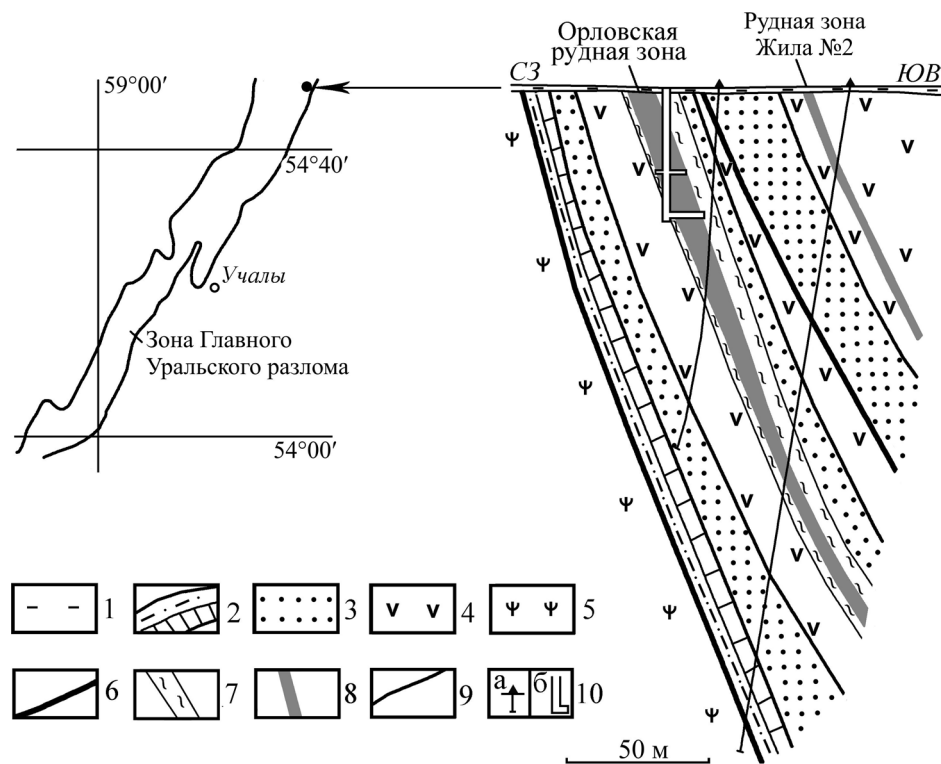


Рис. 1. Геологический разрез Орловского месторождения [3].

1 – четвертичные отложения; 2–4 – нижне-среднедевонские отложения, снизу вверх: 2 – известняки, углеродсодержащие терригенно-кремнистые породы, 3 – вулканогенно-осадочные породы, 4 – пироксен-плагиоклазовые порфириты и их брекчии; 5 – серпентиниты; 6 – взбросы; 7 – зоны альбит-биотит-кварц-хлорит-эпидот-актинолитовых сланцев; 8 – рудные тела; 9 – геологические границы; 10 – скважины (а) и горные выработки (б).

Fig. 1. Geological cross-section of the Orlovka deposit [3].

1 – Quaternary deposits; 2–4 – Lower-Middle Devonian deposits, from the base upward: 2 – limestones, carbonaceous terrigenous-siliceous rocks, 3 – volcanogenic-sedimentary rocks, 4 – pyroxene-plagioclase porphyrites and their breccias; 5 – serpentinites; 6 – reverse faults; 7 – zones of albitite-biotite-quartz-chlorite-epidote-actinolite schists; 8 – ore bodies; 9 – geological boundaries; 10 – boreholes (a) and mine workings (б).

и арсенопирит. Размещение прожилков контролируется главным образом локальными структурами растяжения (трещинами отрыва, трансенсивными дуплексами, тенями давления порфиробластов и др.). За пределами рудовмещающих разрывов интенсивность динамометаморфических изменений снижается. При этом количество карбонат-кварцевых прожилков и сульфидной минерализации заметно сокращается, а содержания золота становятся непромышленными.

Имеющиеся изотопные данные свидетельствуют о преимущественно метаморфогенном источнике серы, углерода и кислорода во флюидной системе месторождения. Это позволяет связывать ее образование с процессами зеленосланцевого динамометаморфизма вмещающих пород [3, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы кальцита и пирита отобраны из сульфидно-карбонат-кварцевых прожилков, распростра-

ненных в Орловской рудной зоне и во вмещающих ее динамометаморфизованных породах (рис. 2). Аналитические исследования выполнены методом ICP-MS в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) и Институте проблем технологии и микроэлектроники и особых материалов РАН (г. Черноголовка). Результаты анализов приведены в табл. 1 и 2. Нормирование производилось на хондрит C_1 [11]. Аномалии Eu и Ce рассчитывались по формулам $Eu/Eu^* = Eu_N / ((Sm_N \cdot (Tb_N \cdot Eu_N)^{0.5})^{0.5})$, $Ce/Ce^* = Ce_N / ((2La_N + Sm_N)/3)$.

Поведение редкоземельных элементов и иттрия в гидротермальной среде зависит от температуры, pH и Eh растворов, особенностей взаимодействия флюида с вмещающими породами и осаждающимися минералами и других факторов. К числу наиболее информативных относятся модели редкоземельных элементов и иттрия (РЗИ) в Ca-содержащих минералах (шеелите, флюорите, карбонатах и др.), так как лантаноиды и итрий имеют близкие к кальцию ионные радиусы и мо-

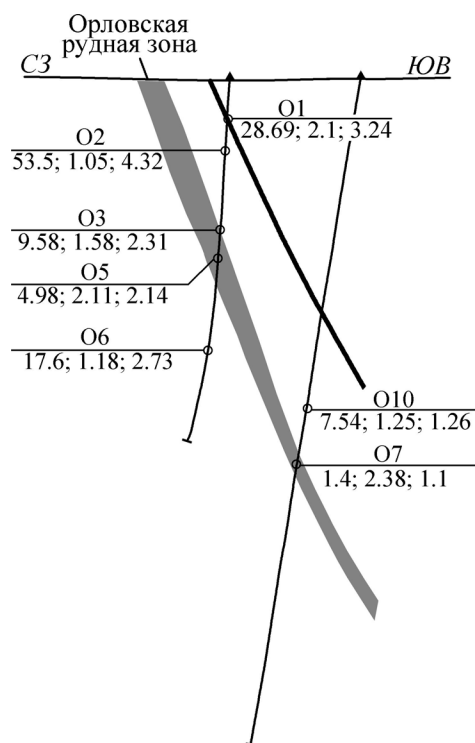


Рис. 2. Схема отбора образцов и распределение значений $\sum\text{PЗЭ}$, Eu/Eu^* и $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ в кальците по разрезу.

В числителе – номер образца, в знаменателе – $\sum\text{PЗЭ}$, Eu/Eu^* , $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$.

Fig. 2. Sketch of sampling and distribution of $\sum\text{REE}$, Eu/Eu^* and $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ values in calcite within cross-section

In numerator – the sample number, in denominator – $\sum\text{REE}$, Eu/Eu^* and $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$.

гут замещать его в кристаллической решетке этих минералов.

Суммарные содержания РЗЭ в кальците Орловского месторождения составляют 1.4–53.5 г/т, Y – 1.0–16.8 г/т. Хондрит-нормированные спектры распределения РЗЭ характеризуются накоплением легких лантаноидов ($\sum\text{L}/\sum\text{H} = 1.81–8.72$), наличием положительных аномалий Eu (1.05–2.38) и Y, а также небольших отрицательных аномалий Ce (0.71–0.92) (рис. 3). Обогащение легкими РЗЭ типично для кислых растворов с низкими концентрациями комплексообразующих лиганд типа CO_3^{2-} или Cl^- [12]. Величина отношения $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ в кальците из прожилков, развитых в верхней части месторождения, составляет 2.14–4.32 (см. рис. 2), что указывает на преобладание процессов сорбции лантаноидов во флюиде [6]. На глубоких горизонтах величина этого отношения уменьшается до 1.10–1.26. Такие значения $(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$ свидетельствуют о возрастании роли механизма комплексообразования при кристалли-

Таблица 1. Содержание РЗЭ и Y в кальците сульфидно-карбонат-кварцевых прожилков, г/т

Table 1. REE and Y contents in calcite from the sulfide-carbonate-quartz veins, g/t

Компонент	Образец						
	O1	O3	O5	O7	O2	O6	O10
La	5.70	1.56	0.97	0.17	12.48	2.89	0.97
Ce	9.90	2.83	1.50	0.35	20.83	5.87	1.70
Pr	1.50	0.42	0.19	0.06	2.20	0.69	0.27
Nd	6.70	1.83	0.92	0.27	8.80	3.00	1.30
Sm	1.10	0.51	0.18	0.08	1.36	0.71	0.41
Eu	0.84	0.31	0.17	0.08	0.47	0.32	0.21
Gd	0.90	0.52	0.23	0.09	1.80	0.99	0.61
Tb	0.11	0.08	0.03	0.01	0.21	0.15	0.10
Dy	0.59	0.50	0.21	0.09	1.45	1.02	0.69
Ho	0.14	0.12	0.06	0.02	0.38	0.24	0.16
Er	0.51	0.37	0.20	0.08	1.37	0.77	0.48
Tm	0.07	0.06	0.03	0.01	0.22	0.11	0.07
Yb	0.54	0.40	0.24	0.09	1.63	0.73	0.49
Lu	0.09	0.07	0.05	0.02	0.30	0.11	0.08
Y	6.50	3.80	2.70	1.00	16.80	10.50	6.00
$\sum\text{PЗЭ}$	28.69	9.58	4.98	1.40	53.50	17.60	7.54
PЗЭ_{L}	25.74	7.46	3.93	1.01	46.14	13.48	4.86
PЗЭ_{H}	2.95	2.12	1.05	0.41	7.36	4.12	2.68
$\sum\text{L}/\sum\text{H}$	8.72	3.52	3.75	2.46	6.27	3.27	1.81
$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$	7.18	2.65	2.75	1.28	5.21	2.69	1.35
$(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$	1.35	1.05	0.77	0.81	0.89	1.09	1.00
$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$	3.24	1.91	3.37	1.33	5.74	2.54	1.48
$(\text{La}/\text{Lu})_{\text{N}}$	6.58	2.31	2.14	1.10	4.32	2.73	1.26
Eu/Eu^*	2.10	1.58	2.11	2.38	1.05	1.18	1.25
Ce/Ce^*	0.80	0.79	0.71	0.85	0.80	0.92	0.74
Y/Ho	46.4	31.70	45.0	50.00	44.10	43.70	37.50

зации кальцита и увеличении щелочности гидротермальных растворов [12].

Положительные аномалии Eu и Y являются показателем фракционирования РЗЭ в высокотемпературных обстановках, в которых доминировал Eu^{2+} [9]. Окислительно-восстановительный потенциал европия в водных растворах зависит от ряда параметров и главным образом от температуры [13]. В водных растворах Eu может существовать в двухвалентной форме только при температуре выше 200–250°C [9]. В условиях сорбционного контроля взаимодействия флюид-порода Eu^{2+} , обладающий большим ионным радиусом по сравнению с Eu^{3+} и его трехвалентными соседями, значительно легче десорбируется, что приводит к накоплению его во флюиде. В низкотемпературных условиях (<200°C) восстановление значительного количества Eu^{3+} до двухвалентного состояния крайне затруднено, так как для этого требуется экстремально низкая fugitivity кислорода (<10⁻⁸⁰ бар) [6].

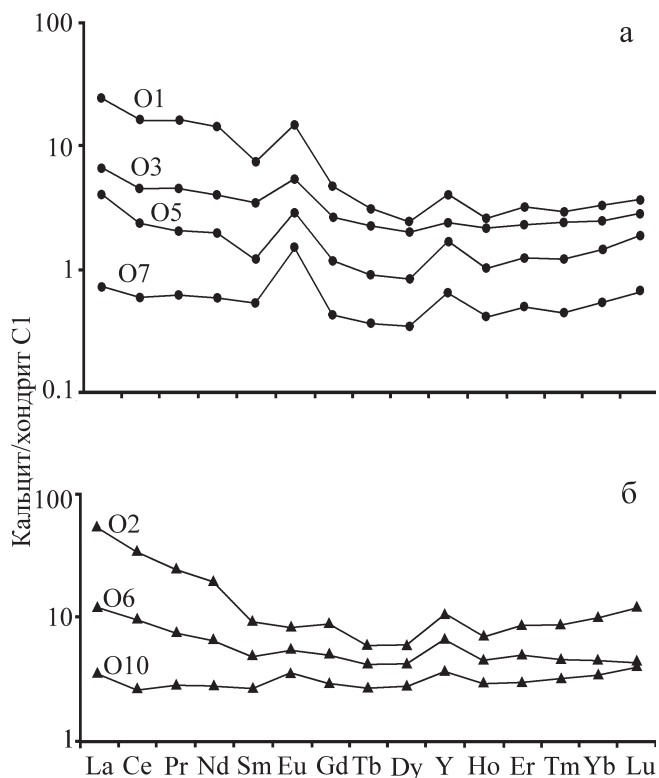
Однако при формировании кальцита Eu должен был находиться в трехвалентном состоянии, поскольку в противном случае спектры распределения РЗЭ показывали бы негативные аномалии Eu из-за существенно меньшей способности Eu^{2+} вхо-

Таблица 2. Содержание РЗЭ и Y в пирите сульфидно-карбонат-кварцевых прожилков, г/т**Table 2.** REE and Y contents in pyrite from the sulfide-carbonate-quartz veins, g/t

Компонент	Образец				
	O3	O5	O7	O1	O2
La	2.03	1.77	2.11	5.06	1.23
Ce	4.76	4.52	5.45	8.26	2.88
Pr	0.59	0.54	0.68	1.03	0.41
Nd	2.54	2.40	3.19	4.60	2.10
Sm	0.56	0.55	0.90	1.13	0.61
Eu	0.13	0.12	0.27	0.32	0.17
Gd	0.54	0.55	1.02	1.12	0.64
Tb	0.08	0.08	0.17	0.17	0.11
Dy	0.53	0.47	1.10	1.00	0.66
Ho	0.11	0.10	0.22	0.21	0.14
Er	0.36	0.30	0.63	0.60	0.40
Tm	0.05	0.04	0.08	0.08	0.05
Yb	0.32	0.26	0.53	0.48	0.35
Lu	0.05	0.04	0.06	0.05	0.04
Y	2.70	2.70	5.00	5.20	3.50
ΣРЗЭ	12.66	11.74	16.42	24.10	9.80
РЗЭ _L	10.62	9.90	12.60	20.40	7.41
РЗЭ _H	2.05	1.85	3.82	3.70	2.39
ΣL/ΣH	5.19	5.36	3.30	5.51	3.09
(La/Yb) _N	4.32	4.63	2.71	7.17	2.39
(Gd/Yb) _N	1.36	1.71	1.55	1.88	1.47
(La/Sm) _N	2.27	2.01	1.47	2.80	1.26
(La/Lu) _N	4.22	4.60	3.65	10.51	3.19
Eu/Eu*	0.79	0.79	0.91	0.91	0.87
Ce/Ce*	1.05	1.13	1.09	0.75	0.96
Y/Ho	24.50	27.00	22.70	24.80	25.00

диль в кристаллическую решетку кальцита по сравнению с его трехвалентными соседями. Следовательно, кристаллизация кальцита Орловского месторождения происходила из низкотемпературных растворов (<200°C), в которых при сохранении общего количества Eu²⁺ был окислен до Eu³⁺. Этот вывод согласуется с температурами гомогенизации газовой-жидких включений в кальците, которые варьируют в интервале от 170 до 217°C [3]. Средняя температура гомогенизации составляет 195°C. Положительные аномалии Eu отражают высокотемпературную эволюцию минералообразующего флюида до кристаллизации кальцита.

Поскольку по изотопным данным в составе флюида преобладают компоненты метаморфогенного происхождения, есть основание полагать, 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, рас-

**Рис. 3.** Хондрит-нормированные графики распределения РЗЭ в кальците из прожилков, распространенных в разломах (а) и во вмещающих породах (б).**Fig. 3.** Chondrite-normalized REY patterns of calcite from veins, localized within the faults (a) and wall rocks (b).

пространенных в Орловской рудной зоне (1.58–2.38) и параллельном ей слабо золотоносном разломе (2.1) (см. рис. 2). В кальците прожилков, развитых на крыльях разрывных нарушений, где вмещающие породы подверглись динамометаморфическим преобразованиям в значительно меньшей степени, она уменьшается до 1.05–1.26. Как отмечалось ранее, главным фактором, влияющим на редокс-потенциал европия, является температура. Очевидно, что возникший при динамометаморфизме флюид имел в разломных зонах более высокую температуру, т. е. между температурой флюида и интенсивностью динамометаморфических преобразований пород существует корреляционная зависимость.

Низкотемпературные условия, при которых формировался кальцит, по-видимому, существовали во флюидной системе месторождения на регрессивной стадии зеленосланцевого динамометаморфизма. Отложение кальцита происходило из кислых растворов, обогащенных легкими редкоземельными элементами.

Негативные аномалии Ce, сочетающиеся с положительными аномалиями Eu, свидетельствуют об изменении окислительно-восстановительных

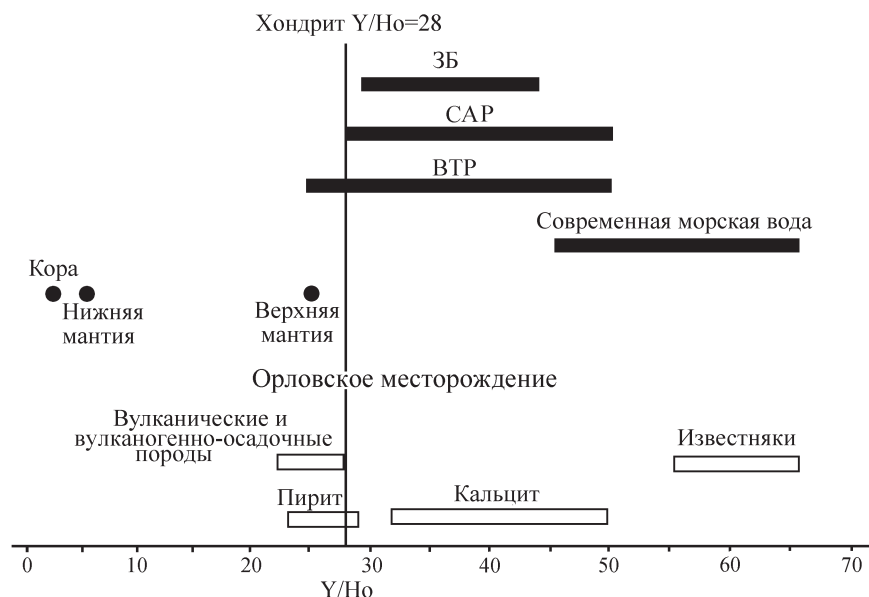


Рис. 4. Величина отношений Y/No в кальците и пирите.

Значения Y/No в известняках, вулканогенных и вулканогенно-осадочных породах Орловского месторождения по [3], в хондрите, коре, верхней и нижней мантии, современной океанической воде, во флюидах активных гидротермальных систем задуговых бассейнов (ЗД), Срединно-Атлантического (САР) и Восточно-Тихоокеанского рифта (ВТР) по [8].

Fig. 4. Values of Y/No ratios of calcite and pyrite.

Values of Y/No ratios of volcanogenic and volcanogenic-sedimentary rocks and limestones of the Orlovka deposit after [3], of chondrite, crust, upper and lower mantle, modern seawater, fluids of Back-arc Basin (BAB), Middle-Atlantic Ridge (MAR) and East Pacific Ring (EPR) after [8].

условий в процессе миграции и эволюции флюида. Их появление на хондрит-нормированных спектрах распределения лантаноидов может быть обусловлено рядом факторов. Возможно, они являются результатом взаимодействия флюида с известняками. Спектры распределения РЗИ в известняках близки к графикам поведения лантаноидов и иттрия в кальците из сульфидно-карбонат-кварцевых прожилков и также характеризуются накоплением легких лантаноидов, наличием негативных аномалий Се и позитивных аномалий Y [3]. Кроме того, в гидротермальную систему могли быть вовлечены морская вода или окисленные метеорные воды, минерализованные и обогащенные редкоземельными элементами (преимущественно легкими лантаноидами) при взаимодействии с вмещающими породами. Спектры распределения РЗИ во всех типах пород Орловского месторождения обогащены легкими лантаноидами [3].

На данной стадии изученности более обоснованным представляется участие в рудообразовании морской воды. На это указывают значения Y/No в кальците. Величина отношений иттрия к гольмию, имеющих близкие ионные радиусы и электроотрицательность, позволяет судить об источнике лантаноидов и иттрия во флюиде [7]. По значениям Y/No флюид, из которого отлагался кальцит Орловского месторождения, близок к со-

временной морской воде (46–65) и рудообразующим флюидам активных гидротермальных систем задуговых бассейнов, Срединно-Атлантического и Восточно-Тихоокеанского рифта (25–50) (рис. 4). Следует отметить, что по данным К. Tanaka и I. Kawabe [14], спектры распределения РЗИ в позднепалеозойской океанической воде, нормированные на хондрит, показывают негативные аномалии церия и позитивные аномалии иттрия. Судя по небольшой величине отрицательной аномалии церия (0.71–0.92), вклад в гидротермальную систему месторождения морской воды или метеорных вод вряд ли был значительным.

Выполненные в последнее время многочисленные исследования [2, 5, 10 и др.] показали, что флюид и кристаллизующиеся из него сульфиды, в том числе пирит, характеризуются близкими спектрами распределения РЗИ, т. е. составы лантаноидов и иттрия в сульфидах в целом наследуют состав флюида. Это позволяет использовать спектры распределения РЗИ в сульфидах в качестве показателя физико-химических параметров и источников минералообразующих флюидов. Редкоземельные элементы и иттрий концентрируются в сульфидах в дефектах кристаллической решетки и в газово-жидких включениях. Кроме того, по данным М.Н. Римской-Корсаковой и А.В. Дубинина [5], тяжелые РЗЭ могут входить в кристаллическую ре-

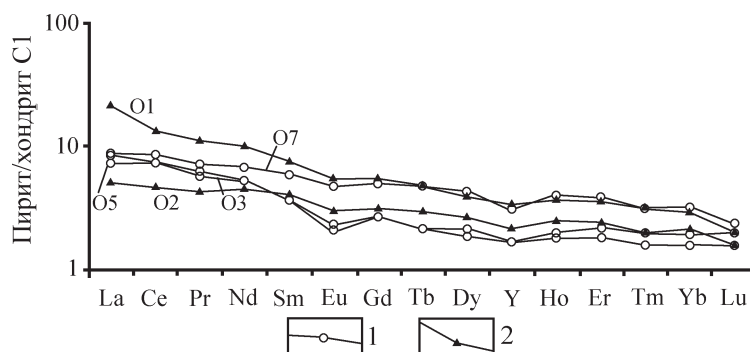


Рис. 5. Хондрит-нормированные спектры распределения РЗЭ в пирите.

Пирит из прожилков, локализованных в Орловской рудной зоне (1) и во вмещающих породах (2).

Fig. 5. Chondrite-normalized REY patterns of pyrite.

Pyrite from veins, localized within the Orlovka ore zone (1) and the wall rocks (2).

сетку сульфидов, а легкие лантаноиды – сорбируются на их поверхности в виде свободных ионов и, возможно, гидроксокомплексов.

Суммарные концентрации РЗЭ в пирите из прожилков Орловской рудной зоны и из вмещающих ее динамометаморфизованных породах варьируют от 9.8 до 24.1 г/т. Содержания Y составляют 2.7–5.2 г/т. Спектры распределения РЗЭ характеризуются преобладанием легких лантаноидов над тяжелыми ($(La/Yb)_N = 2.39–7.17$), незначительными отрицательными аномалиями Eu и Y, а также небольшими знакопеременными аномалиями Ce (0.75–1.13) (рис. 5). Значения Eu/Eu^* (0.79–0.91) указывают на относительно окисленный состав и низкую температуру растворов [6]. Значения Y/No (22.7–27.0) совпадают с величинами этого отношения во вмещающих эффузивных и вулканогенно-осадочных породах (22.4–27.8) ирендыкской свиты, что позволяет рассматривать последние в качестве источника РЗЭ и Y во флюиде и соответственно в пирите.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Результаты исследований распределения РЗЭ и Y в кальците и пирите позволяют выделить две обстановки, в которых эволюционировал минералообразующий флюид Орловского месторождения золота: раннюю высокотемпературную ($>200–250^\circ\text{C}$) и позднюю низкотемпературную ($<200^\circ\text{C}$). Высокотемпературная характеризует условия генерации флюидной системы месторождения на прогрессивной стадии зеленосланцевого динамометаморфизма вмещающих пород. Ее показателем являются положительные аномалии Eu и Y в кальците. В низкотемпературной обстановке, по-видимому, существовавшей на регрессивной стадии динамометаморфизма, сформировалась золотоносная прожилковая минерализация. Кристаллизация минералов рудного парагенезиса происходила из кислых

(кальцита) и слабокислых (пирита) растворов, обогащенных легкими редкоземельными элементами.

Негативные аномалии Ce в кальците могут быть обусловлены взаимодействием флюида с известняками, а также участием в рудообразовании окисленной метеорной или морской воды. На возможное присутствие во флюиде месторождения морской воды указывают значения Y/No в кальците, соответствующие величинам этого отношения в современной морской воде и рудообразующих флюидах субмаринных гидротермальных систем. Близость значений Y/No в пирите и вмещающих эффузивных и вулканогенно-осадочных породах позволяет рассматривать последние в качестве источника РЗЭ и Y во флюиде, из которого отлагался пирит. Данные по геохимии РЗЭ и Y в кальците и пирите подтверждают гидротермально-метаморфогенный генезис золотоносной сульфидно-карбонат-кварцевой минерализации Орловского месторождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Знаменский С.Е. (2008) Структурная эволюция Магнитогорской мегазоны (Южный Урал) в позднем палеозое. *Докл. АН*, **420**(1), 85–88.
2. Знаменский С.Е., Мичурин С.В. (2013) Условия образования золото-сульфидного месторождения Миндяк (Южный Урал): структурные и изотопно-геохимические аспекты. *Литосфера*, (4), 121–135.
3. Знаменский С.Е. Мичурин С.В., Анкушева Н.Н. (2013) Происхождение рудообразующих флюидов Орловского месторождения золота, Южный Урал. *Руды и металлы*, (4), 52–60.
4. Знаменский С.Е., Пучков В.Н., Мичурин С.В. (2015) Источники рудообразующих флюидов и условия формирования орогенных месторождений золота зоны Главного Уральского разлома на Южном Урале. *Докл. АН*, **464**(3), 313–316.
5. Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В. (2003) Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана.

Докл. АН, **389**(5), 672-676.

6. Bau M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, **93**, 219-230.
7. 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**, 323-333.
8. Bau M., Dulski P. (1995) Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **119**, 213-223.
9. Bau M., Möller P. (1992) Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineral. Petrol.*, **45**, 231-246.
10. 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. *J. Rare Earths*, **27**(6), 1079-1087.
11. McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**, 223-253.
12. Schwinn G., Markl G. (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.*, **216**, 225-248.
13. Sverjensky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
14. Tanaka K., Kawabe I. (2006) REE abundances in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution. *Geochem. J.*, **40**, 425-435.

Rare earth elements and yttrium in calcite and pyrite of the Orlovka gold deposit (the Southern Urals)

S. E. Znamensky

Institute of Geology Ufa Science Centre Russian Academy of Sciences

REE and Y patterns for calcite and pyrite of the Orlovka gold deposit were considered. Two environments, in which evolved ore-forming fluid, are determined: early high-temperature (>200–250°C) and later low-temperature (<200°C). The high-temperature environment characterizes conditions of fluid formation during a progressive stage of greenschist dynamometamorphism of host rocks. Positive Eu and Y anomalies in calcite are its indicator. Minerals of ore paragenesis (calcite and pyrite) formed in low-temperature conditions, which probably existed during a regressive stage. It is shown that negative Ce anomalies in calcite could be caused by fluid-limestone interaction and also by a presence of sea or meteoric water in ore formation. Values of Y/Ho ratios for calcite display a participation of sea water. Values of Y/Ho ratios for pyrite correspond to these ratios for effusive and volcanogenic-sedimentary wall rocks.

Key words: *the Southern Urals, gold deposit, rare earth elements, yttrium, anomalies Eu/Eu**.

REFERENCES

1. Znamenskii S.E. (2008) The Late Paleozoic Structural Evolution of the Magnitogorsk Megazone in the Southern Urals. *Dokl. Akad. Nauk*, **420**(1), 85-88.
2. Znamenskii S.E., Michurin S.V. (2013) Conditions of formation of Mindyak gold-sulfide deposit (Southern Ural): Structural and isotopic-geochemical aspects. *Litosfera*, (4), 121-135.
3. Znamenskii S.E., Michurin S.V., Ankusheva N.N. (2013) The origin of ore-forming fluids of Orlovka gold deposit, the Southern Urals. *Rudy i metally*, (4), 52-60.
4. Znamenskii S.E., Puchkov V.N., Michurin S.V. (2015) Sources of Ore-Forming Fluids and Formation Environments of Orogenic Au Deposits in the Main Uralian Fault Zone (Southern Urals). *Dokl. Akad. Nauk*, **464**(3), 313-316.
5. Rimskaya-Korsakova M.N., Dubinin A.V. (2003) Rare earth elements in sulfides submarine hydrothermal sources of the Atlantic Ocean. *Dokl. Akad. Nauk*, **389**(5), 672-676.
6. Bau M. (1991) Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, **93**, 219-230.
7. 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**, 323-333.
8. Bau M., Dulski P. (1995) Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **119**, 213-223.
9. Bau M., Möller P. (1992) Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineral. Petrol.*, **45**, 231-246.
10. 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. *J. Rare Earths*, **27**(6), 1079-1087.
11. McDonough W.F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**, 223-253.
12. Schwinn G., Markl G. (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.*, **216**, 225-248.
13. Sverjensky D.A. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
14. Tanaka K., Kawabe I. (2006) REE abundances in ancient seawater inferred from marine limestone and experimental REE partition coefficients between calcite and aqueous solution. *Geochem. J.*, **40**, 425-435.