

Научная статья

УДК 550.42:553.4

DOI: 10.31084/2619-0087/2024-1-3

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДНОМ ПИРИТЕ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ ОРОГЕННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА МИНДЯК (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

С. Е. Знаменский, Н. М. Знаменская

*Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, 450077, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 16/2, Znamensky\_Sergey@mail.ru*

Задача исследования — изучение факторов, контролировавших фракционирование редкоземельных элементов в рудном пирите и оценка на этой основе возможных источников вещества золото-сульфидных руд месторождения Миндяк (Южный Урал), генезис которого является дискуссионной проблемой. Оруденение месторождения, относящегося к орогенному типу, локализовано в полимиктовом олистостроме с углеродсодержащим глинисто-кремнистым цементом.

Определение содержаний РЗЭ проведено в рудном пирите и во вмещающих породах с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре ELAN 9000 фирмы Perkin Elmer в Институте геологии и геохимии УрО РАН.

В ранней пиритовой и поздней полисульфидно-карбонат-кварцевой рудных ассоциациях месторождения установлен пирит двух типов. Спектры распределения РЗЭ в одном из них наследуют особенности состава лантаноидов в углеродсодержащих сланцах цемента олистострома, а в другом — в их разновидностях, обогащенных сингенетичной глобулярной пиритовой минерализацией. На поведение РЗЭ в пирите и сосуществующем с ним флюидом оказывали влияние также температура, окислительно-восстановительные условия и щелочность среды минералообразования. Пирит ранней рудной ассоциации, кристаллизовавшийся в высокотемпературных восстановительных условиях из флюида повышенной щелочности, обладает по сравнению с низкотемпературным пиритом поздних полисульфидно-карбонат-кварцевых руд более высокими концентрациями лантаноидов. Установлено, что в низкотемпературной обстановке поздней рудной стадии произошло незначительное окисление и уменьшение щелочности флюида.

Фракционирование РЗЭ в рудном пирите месторождения Миндяк связано главным образом с процессами мобилизации минералообразующим флюидом компонентов из цемента олистострома, который может рассматриваться в качестве одного из источников рудного вещества.

**Ключевые слова:** Южный Урал, орогенное месторождение золота, углеродсодержаний сланец, пирит, редкоземельные элементы, аномалии европия и церия

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы государственного заказа ИГ УФИЦ РАН № FMRS-2022–0011.

---

**Для цитирования:** Знаменский С. Е., Знаменская Н. М. Распределение редкоземельных элементов в рудном пирите и вмещающих породах орогенного месторождения золота Миндяк (Южный Урал) // Геологический вестник. 2024. № 1. С. 39–49. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-1-3

**For citation:** Znamensky S. E., Znamenskaya N. M. (2024) Ree patterns for ore pyrite and host rocks of the orogenic gold deposit Mindyak (Southern Urals). *Geologicheskii vestnik*. 2024. No. 1. P. 39–49. DOI: 10.31084/2619-0087/2024-1-3

---

© С. Е. Знаменский, Н. М. Знаменская, 2024

Original article

## REE PATTERNS FOR ORE PYRITE AND HOST ROCKS OF THE OROGENIC GOLD DEPOSIT MINDYAK (SOUHERN URALS)

S. E. Znamensky, N. M. Znamenskaya

*Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 16/2, K. Marx St., Ufa, 450077, Russia, Znamensky\_Sergey@mail.ru*

The aim of the research is to study the factors that controlled the fractionation of rare-earth elements in ore pyrite and to assess, on this basis, possible sources of matter in gold-sulfide ores of the Mindyak deposit (Southern Urals), the genesis of which is a controversial problem. The mineralization of the orogenic type deposit is localized in a polymictic olistostrome with carbonaceous clayey-siliceous cement. Determination of REE contents was carried out in ore pyrite and in the host rocks using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on an ELAN 9000 mass spectrometer (Perkin Elmer) at the Institute of Geology and Geochemistry UB RAS.

In the early pyrite and late polysulfide-carbonate-quartz ore associations of the deposit, two types of pyrite were found. The REE patterns in one of them inherit the peculiarities of the composition of lanthanides in the carbonaceous shales of the olistostrome cement, and in the other, in their varieties enriched in syngenetic globular pyrite mineralization. The behavior of REE in pyrite and the fluid coexisting with it was also influenced by temperature, oxidation-reduction conditions and alkalinity of the mineral formation environment. Pyrite of the early ore association, crystallized under high-temperature reducing conditions from a fluid of increased alkalinity, has higher concentrations of lanthanides compared to the low-temperature pyrite of late polysulfide-carbonate-quartz ores. It was found that in the low-temperature environment of the late ore stage there was a slight oxidation and a decrease in the alkalinity of the fluid.

Fractionation of REE in ore pyrite from the Mindyak deposit is mainly associated with the processes of mobilization of components from the olistostrome cement by the mineral-forming fluid, which can be considered as one of the sources of ore matter.

*Keywords:* Southern Urals, orogenic gold deposit, carbonaceous shale, pyrite, rare-earth elements, anomalies of europium and cerium

*Acknowledgments:* The work was carried out within the framework of the state order program of the IG UFITs RAS No. FMRS-2022–0011.

### Введение

Месторождение Миндык расположено в зоне Главного Уральского разлома на Южном Урале (рис. 1). Оно относится к группе орогенных золоторудных месторождений, связанных с черносланцевыми комплексами [Znamensky et al., 2015]. Генезис месторождений этого типа является дискуссионной проблемой [Горячев и др., 2008; Groves, Santosh, 2016; и др.]. В последние годы для ее решения, наряду с изотопными исследованиями, стали широко использоваться данные по распределению РЗЭ в минералах руд и, в частности, в сульфидах. Изучение месторождений различных типов, в том числе «черных курильщиков» показало, что составы РЗЭ в сульфидах в целом отражают состав лантаноидов во флюиде, из которого они кристаллизуются [Знаменский, 2017; Rimskaya-Korsakova,

Dubinin, 2003; Zeng et al, 2015; и др.]. Это позволяет использовать спектры распределения РЗЭ в сульфидах для оценки физико-химических параметров, состава и источников рудообразующих флюидов. Редкоземельные элементы концентрируются в сульфидах во флюидных включениях и в дефектах кристаллической решетки. Кроме того, тяжелые лантаноиды могут входить в кристаллическую решетку сульфидов, а легкие РЗЭ — сорбироваться на их поверхности [Rimskaya-Korsakova, Dubinin, 2003].

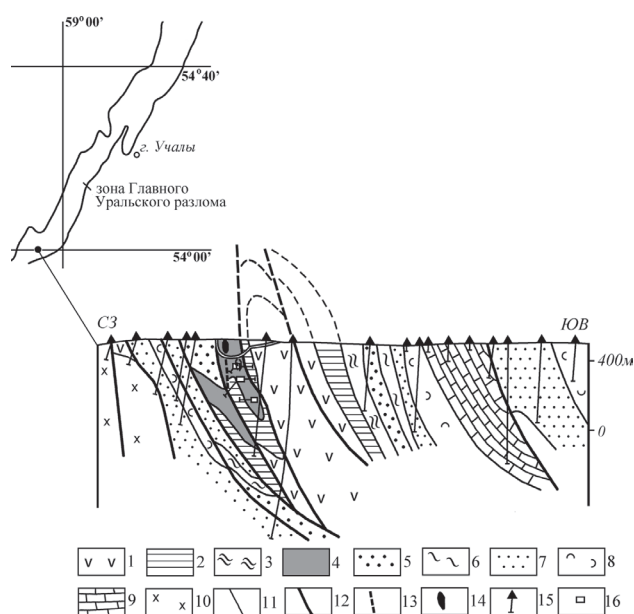
Цель настоящей статьи — рассмотреть особенности распределения РЗЭ в пирите основных рудных ассоциаций, а также во вмещающих породах и оценить на этой основе физико-химические характеристики и возможные источники минералообразующего флюида месторождения Миндык, генезис которого, несмотря на длительную историю изучения, остается дискуссионным.

### Краткая геологическая характеристика месторождения

Месторождение расположено в зоне чешуйчатых взбросо-надвигов юго-восточного падения, образовавшихся на северо-западном крыле антиформной складки (см. рис. 1). В антиформу смят пакет тектонических пластин, которые сложены породами, имеющими различный возраст и сформировавшимися в разных геодинамических обстановках: меланжированными офиолитами, вулканитами ( $D_2ef_1$ ), вулканогенно-осадочными, осадочными и олистостромовыми образованиями ( $D_3 - C_1$ ).

Оруденение локализовано в разрывах близ-меридионального, северо-восточного и северо-западного простирания, образовавшихся в зоне чешуйчатых взбросо-надвигов в процессе реактивированных правосторонних смещений по ним. Рудные тела представляют собой зоны сложной морфологии, сочетающие в себе раннюю прожилково-вкрапленную пиритовую и позднюю прожилковую полисульфидно- (пирит-халькопирит-сфалерит-галенит) карбонат-кварцевую с самородным золотом минерализацию. Пирит ранней рудной ассоциации образует тонкую вкрапленность размером обычно менее 0.1 мм и мелкие прожилки, локализованные среди метасоматитов карбонат-альбит-серицит-кварц-хлоритового состава (рис. 2а). Пирит поздней рудной ассоциации тесно пространственно связан с карбонат-кварцевыми прожилками, сопровождающимися карбонат-серицит-кварцевыми метасоматитами (см. рис. 2б). Для него характерны кристаллы кубической формы размером более 0.2 мм. Детально морфологические и геохимические особенности рудного пирита охарактеризованы в работе В. Н. Сазонова с соавторами [1999]. Ранняя рудная ассоциация образовалась при  $T = 340-450^\circ C$  и  $P = 0.5-0.66$  кбар, поздняя — при  $T = 195-205^\circ C$  и  $P = 0.04-0.13$  кбар [Мурзин и др., 2003].

На месторождении отчетливо выражен литологический контроль оруденения. Оно концентрируется в пластине полимиктового олистострома, состоящего из олистолитов и олистоплаков размером от первых десятков см до первых сотен м, сложенных главным образом диабазами и их брекчиями, которые по геохимическим характеристикам близки к океаническим базальтам поляковской свиты среднеордовикского возраста. В подчиненном количестве присутствуют обломки серпентинитов, пироксенитов, роговообманковых



**Рис. 1. Геологический разрез месторождения Миндяк [Znamensky et al., 2015]**

Условные обозначения: 1–9 — тектонические пластины, снизу вверх: 1 — вулканиты ( $D_2ef_1$ ), 2 — карбонатный олистостром ( $C_1t - v$ ), 3 — меланжированные ультрабазиты и габбро, 4 — рудовмещающий полимиктовый олистостром с углеродсодержащим глинисто-кремнистым цементом ( $C_1s_1$ ), 5 — терригенно-карбонатные породы ( $D_3 - C_1$ ), 6 — меланжированные ультрабазиты и габбро, 7 — карбонатный олистостром ( $C_1v$ ), 8 — вулканогенно-осадочные и кремнистые породы ( $D_3$ ), 9 — известняки ( $C_1s_1$ ), 10 — диориты и габбро; 11 — границы тектонических пластин и пород; 12 — взбросо-надвиги; 13 — рудовмещающие разрывы; 14 — рудные тела; 15 — скважины; 16 — горные выработки.

**Fig. 1. Geological section of Mindyak deposit [Znamensky et al., 2015]**

Legend: 1–9 — tectonic slices, from the base upward: 1 — volcanics ( $D_2ef_1$ ), 2 — carbonate olistostrome ( $C_1t - v$ ), 3 — melanged ultramafics and gabbro, 4 — ore-hosting polymictic olistostrome with carbonaceous clayey — siliceous cement ( $C_1s_1$ ), 5 — terrigenous — carbonate rocks ( $D_3 - C_1$ ), 6 — ultramafics and gabbro, 7 — carbonate olistostrome ( $C_1v$ ), 8 — volcano-sedimentary and siliceous rocks ( $D_3$ ), 9 — limestones ( $C_1s_1$ ), 10 — diorites and gabbro; 11 — boundaries of tectonic slices and rocks; 12 — thrusts; 13 — ore-hosting fractures; 14 — ore bodies; 15 — borehole; 16 — mine working.

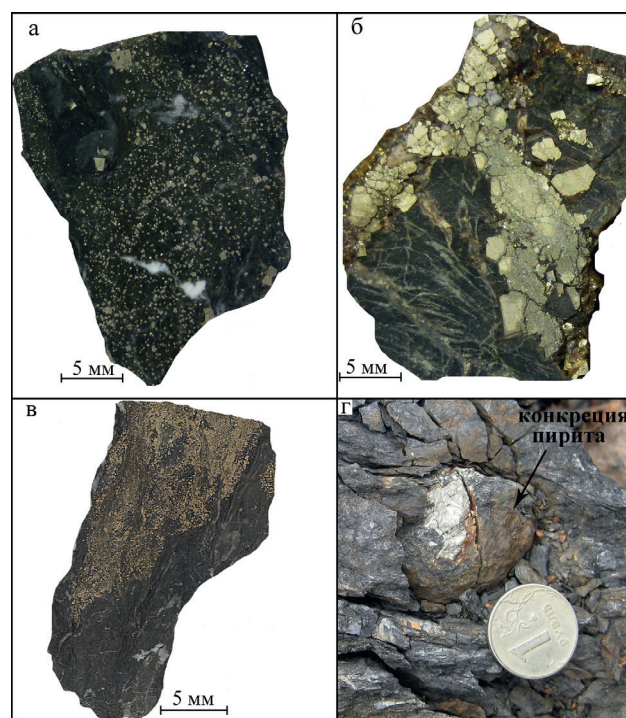
габбро, нижнекаменноугольных известняков и известняковых брекчий. Связующей массой служат углеродсодержащие глинисто-кремнистые сланцы. Цемент местами содержит в значительном количестве сингенетичную сульфидную минерализацию, представленную тонкой вкрапленностью глобулярного пирита (см. рис. 2в). Кроме того в нем наблюдаются конкреции пирита (см. рис. 2г). Соотношения изотопов серы в глобулярном и конкреционном пирите варьируют от  $-25.3$  до  $-5.2\text{‰}$  [Знаменский, Мичурин, 2013]. Эти данные позволяют предполагать его осадочно-биогенное

происхождение и подтверждают сингенетичное образование с вмещающими углеродистыми сланцами. Рудный пирит характеризуется устойчивыми околонулевыми значениями  $\delta^{34}\text{S}$  от  $-0.1$  до  $2.9\%$ . В пределах олистострома золоторудная минерализация развита преимущественно в олистоплаках и олистолитах диабазов, что обусловлено их петрофизическими свойствами.

Данные по стабильным изотопам S, C, O и H в минералах руд свидетельствуют о ведущей роли магматогенных флюидов в образовании месторождения Миндяк [Мурзин и др., 2003; Знаменский, Мичурин, 2013], происхождение которых не установлено. В то же время результаты изучения изотопного состава свинца пирита [Chugaev, Znamensky, 2018], а также концентраций РЗЭ в пирите и во вмещающих породах показали, что основным источником свинца и лантаноидов при формировании золоторудной минерализации могли служить углеродистые сланцы цемента олистострома. Исследования распределения РЗЭ были выполнены с использованием ограниченного количества проб, отобранных в разных рудных телах, и носили предварительный характер. Факторы, определяющие фракционирование лантаноидов в гидротермальной системе месторождения, остались не изученными.

### Материалы и методы исследования

Образцы для аналитических исследований были отобраны в рудной зоне Куш-таш, вскрытой эксплуатационным карьером на южном фланге месторождения (рис. 3). Концентрации РЗЭ изучены в пирите ранней и поздней рудных ассоциаций, в углеродистых сланцах цемента олистострома, в их разновидностях, обогащенных глобулярным пиритом, а также в конкреционном и глобулярном пирите. Определение содержаний РЗЭ выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре ELAN 9000 фирмы Perkin Elmer в Институте геологии и геохимии УрО РАН (г. Екатеринбург, аналитик Д. В. Киселева). В тексте, в таблице и на графиках нижний индекс N обозначает значения, нормированные на хондрит C1 [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 и рассчитанные геохимические коэффициенты приведены в таблице. Для характеристики спектров распределения РЗЭ в диабазах и их брекчиях ис-



**Рис. 2.** Различные типы пирита месторождения Миндяк [Знаменский, Мичурин, 2013]

Условные обозначения: а — тонкая вкрапленность пирита ранней рудной ассоциации в серицит-карбонат-кварц-хлоритовом метасоматите; б — крупнозернистый пирит поздней рудной ассоциации в окварцованном и серицитизированном диабазе; в — тонкая вкрапленность глобулярного пирита в углеродсодержащем глинисто-кремнистом сланце; г — конкреция пирита в углеродсодержащем глинисто-кремнистом сланце.

**Fig. 2.** Various types of pyrite from the Mindyak deposit [Знаменский, Мичурин, 2013]

Legend: а — fine dissemination of pyrite of early ore association in sericite-carbonate-quartz-chlorite metasomatite; б — coarse-grained pyrite of late ore association in silicified and sericitized diabase; в — fine dissemination of globular pyrite in carbonaceous clayey-siliceous shale; г — pyrite nodule in carbonaceous clayey-siliceous shale.

пользованы опубликованные данные [Знаменский, Мичурин, 2013].

### Результаты и их обсуждение

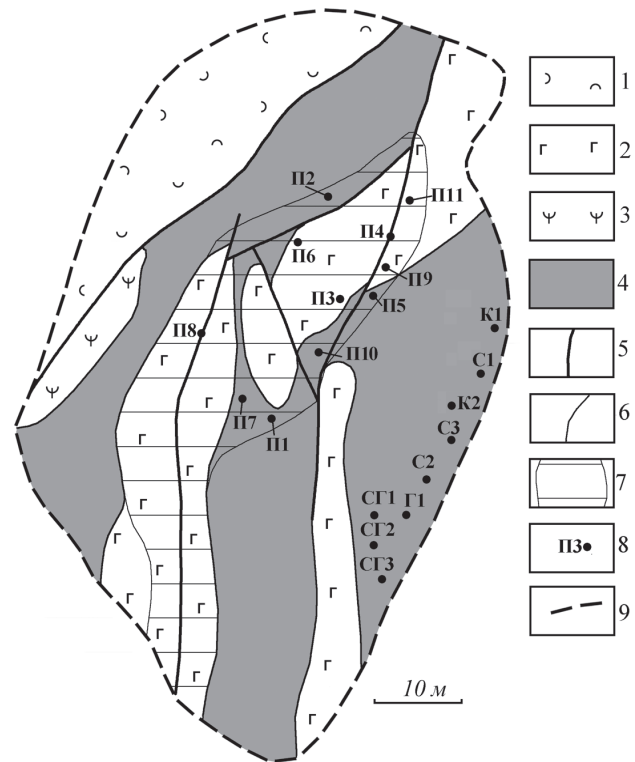
Минимальные концентрации РЗЭ выявлены в конкреционном пирите ( $\Sigma\text{РЗЭ} = 3.33\text{--}3.68\text{ г/т}$ ). Наиболее высокие содержания лантаноидов наблюдаются в глобулярном пирите ( $\Sigma\text{РЗЭ} = 124.31\text{ г/т}$ ). В рудовмещающих породах и рудном пирите установлены промежуточные концентрации РЗЭ. В диабазах они варьируют от  $35.69$  до  $49.94\text{ г/т}$ , в углеродсодержащих сланцах цемента олистострома — от  $14.94$  до  $61.3\text{ г/т}$ , в разновидностях сланцев, обогащенных глобулярным пиритом —

от 70.06 до 84.79 г/т, в рудном пирите — от 8.82 до 93.32 г/т.

По соотношениям концентраций РЗЭ выделяются два типа пирита, которые присутствуют как в ранних прожилково-вкрапленных, так и в поздних прожилковых рудах. Спектры распределения РЗЭ в обеих разновидностях пирита характеризуются накоплением легких лантаноидов. При этом они различаются по степени дифференциации между легкими и тяжелыми лантаноидами и среди легких РЗЭ. В пирите первого типа (PyI) величина отношения  $La_N/Yb_N$  составляет 2.59–4.15,  $La_N/Sm_N$  — 1.04–2.06 (табл.). В пирите второго типа (PyII) дифференциация между легкими и тяжелыми РЗЭ и среди легких лантаноидов выражена значительно сильнее, о чем свидетельствуют значения отношений  $La_N/Yb_N$  (9.51–11.02) и  $La_N/Sm_N$  (3.62–4.52). Величины отношения  $Gd_N/Yb_N$ , характеризующие степень дифференциации между тяжелыми лантаноидами, в пирите PyI и PyII примерно равны и составляют 1.41–2.25 и 1.05–1.58 соответственно.

По значениям  $La_N/Yb_N$ ,  $La_N/Sm_N$  и  $Gd_N/Yb_N$  пирит PyI сопоставим с углеродсодержащими глинисто-кремнистыми сланцами цемента олистодрома ( $La_N/Yb_N = 1.87–5.51$ ,  $La_N/Sm_N = 1.15–1.76$ ,  $Gd_N/Yb_N = 1.08–3.63$ ) и конкреционным пиритом  $La_N/Yb_N = 2.02–3.21$ ,  $La_N/Sm_N = 1.82–2.82$ ,  $Gd_N/Yb_N = 2.6–2.86$ ), а пирит PyII — с углеродсодержащими сланцами, обогащенными глобулярным пиритом ( $La_N/Yb_N = 8.16–11.8$ ,  $La_N/Sm_N = 3.87–5.02$ ,  $Gd_N/Yb_N = 0.93–1.47$ ), и с глобулярным пиритом ( $La_N/Yb_N = 13.05$ ,  $La_N/Sm_N = 5.71$ ,  $Gd_N/Yb_N = 1.22$ ) (рис. 4, 5).

Пирит обоих типов выявлен в рудах, локализованных не только в углеродсодержащих сланцах цемента олистодрома, но и в олистолитах и олистоплаках диабазов (см. рис. 3). Диабазы характеризуются принципиально другим спектром распределения РЗЭ, отличающимся накоплением тяжелых лантаноидов [Знаменский, Мичурин, 2013]. Значения  $La_N/Yb_N$  в них составляют 0.48–0.55,  $La_N/Sm_N$  — 0.54–0.57. Пирит с такими геохимическими параметрами в рудной зоне Куш-таш не установлен (см. рис. 5). Полученные данные дают основание полагать, что один из основных источников РЗЭ при формировании PyI служили углеродсодержащие сланцы, а при образовании PyII — их разновидности, обогащенные глобулярным пиритом. Конкреции пирита присутствуют в цементе олистодрома в небольшом количестве и вряд ли могли оказать существенное влияние на состав лантаноидов в рудообразующем флюиде.



**Рис. 3. Геологическая схема карьера Куш-таш на горизонте 505 м**

Условные обозначения: 1 — терригенно-карбонатные породы ( $D_3 — C_1$ ); 2–4 — рудовмещающий полимиктовый олистодром: 2 — диабазы, 3 — серпентиниты, 4 — углеродсодержащие глинисто-кремнистые сланцы; 5 — разломы, 6 — геологические границы, 7 — рудное тело; 8 — места отбора проб и их номера; 9 — границы карьера на горизонте 505 м.

**Fig. 3. Geological scheme of Kush-tash quarry on the horizon of 505 m.**

Legend: 1 — terrigenous-carbonate rocks ( $D_3 — C_1$ ); 2–4 — ore-hosting polymictic olistostrome: 2 — diabases, 3 — serpentinites, 4 — carbonaceous clayey siliceous shales; 5 — faults; 6 — geological boundaries; 7 — orebody; 8 — sampling locations and numbers; 9 — boundary of quarry on the horizon of 505 m.

На характер распределения РЗЭ в рудном пирите, помимо состава пород, служивших источником лантаноидов во флюиде, оказывали влияние также температура, окислительно-восстановительное состояние и щелочность среды рудообразования.

Пирит PyI и пирит PyII ранней рудной ассоциации по сравнению с аналогичными разновидностями пирита поздних прожилковых руд обладает более высокими содержаниями РЗЭ (табл.). Например, в раннем пирите Py-I концентрации лантаноидов варьируют от 41.14 до 71.72 г/т, в позднем — от 8.82 до 36.87 г/т. По всей вероятности, это обусловлено формированием ранних прожилково-вкрапленных руд в более высокотемпературной обстановке.

**Таблица Содержание РЗЭ (г/т) в пирите и вмещающих породах**  
**Table REE contents (g/t) in pyrite and host rocks**

Компонент	Образец								
	C1	C2	C3	K1	K2	CG1	CG2	CG3	G1
La	7.50	8.94	1.77	0.45	0.58	16.12	16.31	18.58	29.11
Ce	18.1	21.24	4.97	1.0	1.3	31.82	34.92	37.1	53.09
Pr	2.90	2.98	0.60	0.12	0.12	3.52	4.11	4.28	6.34
Nd	14.70	11.83	2.86	0.57	0.56	10.40	12.33	15.37	21.81
Sm	4.20	2.87	0.87	0.16	0.13	2.1	2.72	2.36	3.29
Eu	0.66	0.63	0.20	0.01	0.01	0.37	0.47	0.38	0.52
Gd	4.30	4.24	0.89	0.39	0.45	1.49	2.11	1.64	2.36
Tb	0.52	0.62	0.15	0.03	0.03	0.25	0.29	0.26	0.40
Dy	2.90	3.48	0.90	0.19	0.16	1.68	1.82	1.79	2.80
Ho	0.52	0.62	0.19	0.05	0.04	0.38	0.41	0.41	0.65
Er	1.30	1.67	0.64	0.15	0.13	1.21	1.29	1.16	1.85
Tm	0.15	0.24	0.10	0.02	0.02	0.19	0.18	0.17	0.28
Yb	0.98	1.68	0.68	0.16	0.13	1.33	1.19	1.13	1.60
Lu	0.14	0.26	0.12	0.03	0.02	0.02	0.16	0.16	0.21
ΣРЗЭ	58.87	61.3	14.94	3.33	3.68	70.06	78.31	84.79	124.31
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	5.51	3.34	1.87	2.02	3.21	8.16	9.83	11.8	13.05
La <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	1.15	1.76	1.31	1.82	2.88	4.69	3.87	5.02	5.71
Gd <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	3.63	2.24	1.08	2.01	2.86	0.93	1.47	1.2	1.22
La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	5.74	3.69	1.58	1.61	3.16	7.37	10.93	12.45	14.86
Eu/Eu*	0.62	0.72	0.76	0.3	0.31	0.68	0.69	0.65	0.62
Ce/Ce*	0.97	1.08	1.15	0.97	1.03	0.95	1.02	0.96	0.88

**Таблица Окончание**  
**Table Ending**

Компонент	Образец										
	П1	П2	П3	П4	П5	П6	П7	П8	П9	П10	П11
La	4.43	.55	10.71	14.41	18.23	1.21	3.48	5.85	11.91	15.23	16.9
Ce	12.97	24.59	30.6	40.63	42.78	2.94	8.11	12.49	23.97	29.72	32.2
Pr	1.62	2.79	2.6	3.56	4.62	0.43	1.18	1.65	2.62	3.67	4.10
Nd	8.1	13.4	9.92	13.63	15.31	1.84	5.53	7.73	9.02	12.97	16.12
Sm	2.74	4.29	1.91	2.56	2.8	0.53	1.53	1.83	1.70	2.54	2.81
Eu	1.04	1.65	0.40	0.58	0.83	0.09	0.30	0.40	0.32	0.39	0.39
Gd	3.35	5.21	1.03	1.55	2.43	0.59	1.33	1.76	1.35	1.84	2.10
Tb	0.48	0.8	0.18	0.21	0.35	0.08	0.22	0.34	0.21	0.29	0.22
Dy	2.83	4.6	1.15	1.33	2.39	0.49	1.42	1.84	1.32	1.73	1.20
Ho	0.54	0.86	0.25	0.31	0.49	0.09	0.31	0.38	0.27	0.34	0.24
Er	1.41	2.36	0.97	0.93	1.42	0.25	0.95	1.18	0.82	1.03	0.81
Tm	0.2	0.32	0.13	0.16	0.2	0.04	0.12	0.18	0.12	0.15	0.14
Yb	1.23	2.0	0.81	1.07	1.28	0.21	0.67	1.03	0.81	1.0	1.10
Lu	0.2	0.3	0.14	0.18	0.19	0.03	0.10	0.16	0.11	0.14	0.18
ΣРЗЭ	41.14	71.72	60.80	81.11	93.32	8.82	25.25	36.82	53.55	71.04	78.51
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	2.59	3.08	9.51	9.69	10.22	4.15	3.74	4.09	10.58	10.96	11.02
La <sub>N</sub> /Sm <sub>N</sub>	1.04	1.29	3.62	3.63	4.2	1.47	1.47	2.06	4.52	3.87	3.88
Gd <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	2.25	2.15	1.05	1.2	1.57	2.32	1.64	1.41	1.38	1.52	1.58
La <sub>N</sub> /Lu <sub>N</sub>	2.37	3.05	8.2	8.58	10.28	4.33	3.73	3.92	11.6	11.66	10.06
Eu/Eu*	1.1	1.09	0.82	0.9	0.99	0.63	0.72	0.72	0.71	0.61	0.63
Ce/Ce*	1.14	1.18	1.34	1.33	1.12	1.02	0.98	0.95	0.96	0.92	0.90

Примечание. C1 — C3 — углеродсодержащий сланец, K1 — K2 — конкреционный пирит, CG1 — CG3 — углеродсодержащий сланец, обогащенный глобулярным пиритом, G1 — глобулярный пирит, П1 — П5 — пирит ранней рудной ассоциации (П1 — П2 — PyI, П3 — П5 — PyII), П6 — П11 — пирит поздней рудной ассоциации (П6 — П8 — PyI, П9 — П11 — PyII).  
 Note. C1 — C3 — carbonaceous shale, K1 — K2 — nodule pyrite, CG1 — CG3 — carbonaceous shale enriched with globular pyrite, G1 — globular pyrite, П1 — П5 — pyrite from early mineral assemblages (П1 — П2 — PyI, П3 — П5 — PyII), П6 — П11 — pyrite from late mineral assemblages (П6 — П8 — PyI, П9 — П11 — PyII).

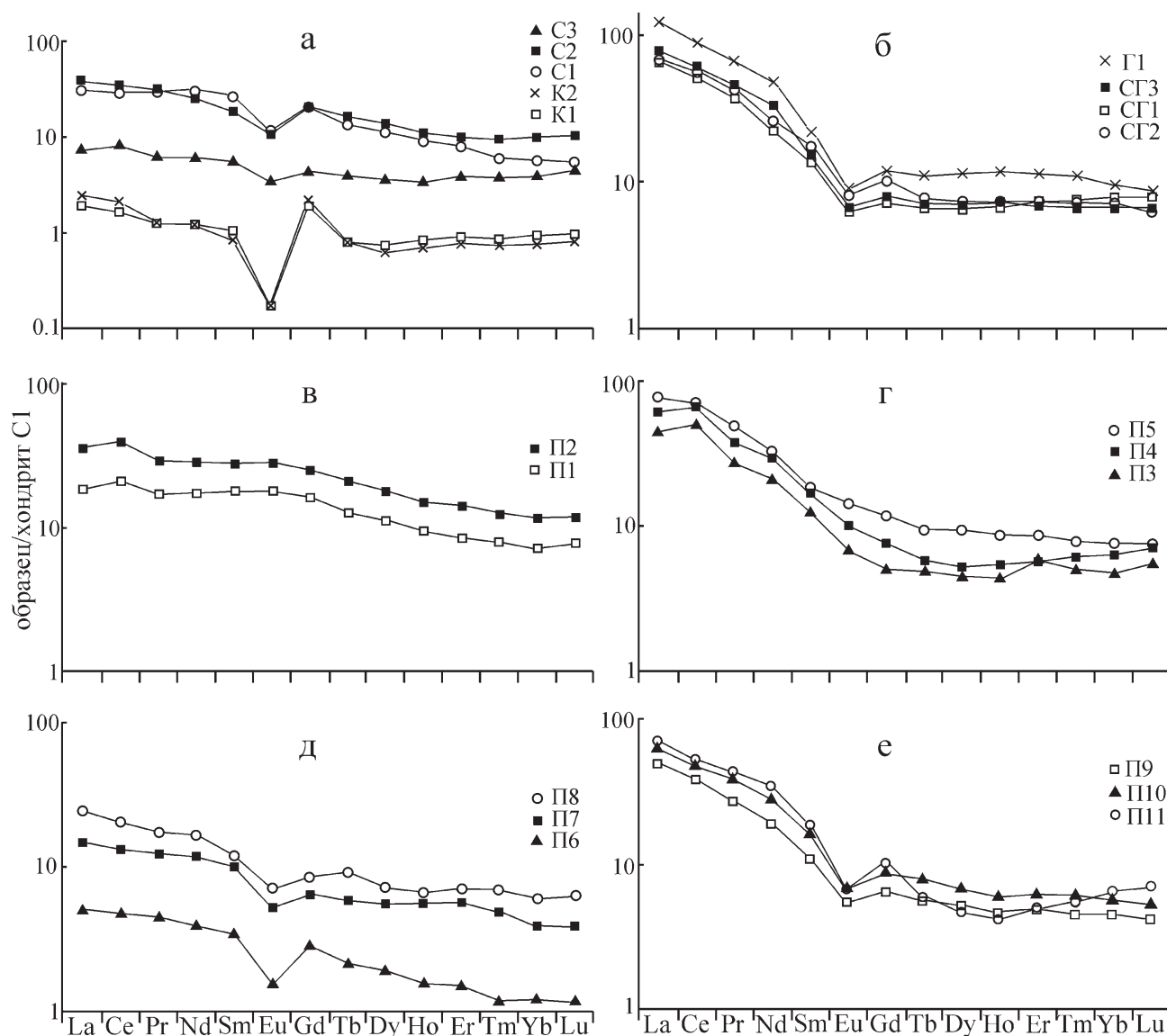


Рис. 4. Графики распределения РЗЭ в углеродсодержащих сланцах и пирите конкреций (а), углеродсодержащих сланцах, обогащенных глобулярным пиритом, и глобулярном пирите (б), пирите PyI (в) и PyII (г) ранней рудной ассоциации, пирите PyI (д) и PyII (е) поздней рудной ассоциации

Fig. 4. REE patterns of carbonaceous shale and nodule pyrite (a), carbonaceous shale enriched with globular pyrite and globular pyrite (б), pyrite PyI (в) and PyII (г) from early ore association, pyrite PyI (д) and PyII (е) from late ore association

Согласно исследованиям П. Мёллера с соавторами [Möller et al., 2004], концентрации РЗЭ в «горячем» флюиде обычно выше, чем в «холодном». Кроме того, снижение концентраций РЗЭ в пирите поздних прожилковых руд, возможно, отчасти связано с деплетацией лантаноидов во флюиде после осаждения раннего пирита.

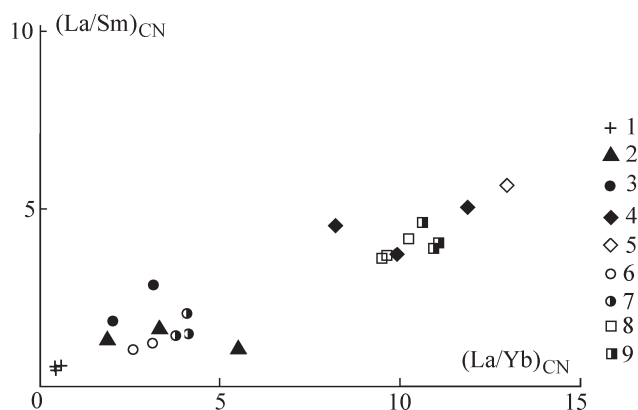
Для оценки окислительно-восстановительного состояния и щелочности рудообразующей системы нами были построены графики распределения РЗЭ в пирите, нормированные на средние содержания

лантаноидов в породах-источниках (рис. 6). Для пирита PyI нормирование производилось на средние содержания лантаноидов в углеродистых сланцах ( $C_{cp}$ ), а для пирита PyII — на средние содержания РЗЭ в сланцах, содержащих глобулярный пирит ( $CG_{cp}$ ). Спектры распределения РЗЭ в пирите PyI и PyII ранней рудной ассоциации, нормированные на эдукт, характеризуются накоплением тяжелых лантаноидов ( $La_{C_{cp}}/Yb_{C_{cp}} = 0.66-0.78$ ,  $La_{CG_{cp}}/Yb_{CG_{cp}} = 0.92-0.99$ ), а также наличием небольших положительных аномалий Eu (1.22–1.67) и Ce (1.12–1.38).

Положительные аномалии Eu являются показателем фракционирования РЗЭ в высокотемпературной обстановке, в которой доминировал  $\text{Eu}^{2+}$  [Vau et al., 1992]. Согласно теоретическим расчетам, окислительно-восстановительный потенциал Eu в водных растворах зависит от ряда параметров и главным образом от температуры. В водных растворах Eu может существовать в двухвалентной форме только при температуре выше  $250^\circ\text{C}$  [Sverjensky, 1984]. Термодинамические расчеты хорошо согласуются с данными полученными при изучении «черных курильщиков». Положительные аномалии Eu возникают в сульфидах «черных курильщиков» обычно при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  [Zeng et al., 2015]. При более низких температурах аномалии Eu не образуются или становятся негативными. Как отмечалось выше, прожилково-вкрапленные руды месторождения Миндяк сформировались в высокотемпературной обстановке ( $>350^\circ\text{C}$ ). Наличие  $\text{Eu}^{2+}$  во флюиде свидетельствует о восстановительных условиях. Активность  $\text{Eu}^{2+}$  возрастает при увеличении pH флюида [Akagi, Masuda, 1998]. На некоторое повышение щелочности флюида, из которого отлагался пирит ранней рудной ассоциации месторождения Миндяк, указывают величины отношений  $\text{La}_{\text{Cep.}}/\text{Yb}_{\text{Cep.}}$  и  $\text{La}_{\text{Cep.}}/\text{Yb}_{\text{Cep.}}$   $< 1$  [Schwinn, Markl, 2005].

Положительные аномалии Ce в пирите ранней рудной ассоциации свидетельствуют о преобладании в минералообразующем флюиде  $\text{Ce}^{4+}$ . В случае, если Ce представлен трехвалентной формой, имеющей близкие свойства к другим РЗЭ, аномалии не образуются [Shao-Yong et al., 2004]. На поведение Ce наибольшее влияние оказывает pH среды [Elderfield, Sholkovitz, 1987]. По-видимому, повышение значений pH флюида на ранней стадии рудообразования способствовало переходу  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$  [Akagi, Masuda, 1998].

Спектры распределения РЗЭ в пирите Ру-I и Ру-II поздней рудной ассоциации, нормированные на породы, служившие источниками лантаноидов во флюиде, ориентированы субгоризонтально (см. рис. 6). При этом аномалии европия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.93\text{--}1.07$ ) и церия ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.92\text{--}1.0$ ) на них не выражены. Значения  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  и  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$  указывают на незначительное окисление и уменьшение щелочности минералообразующего флюида на поздней стадии рудообразования. По всей вероятности, в низкотемпературной обстановке характер распределения РЗЭ в пирите и сосуществующем с ним флюиде, определялся главным образом составом лантаноидов в эдукте.



**Рис. 5. Соотношение  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  и  $\text{La}_N/\text{Sm}_N$  в диабазе, углеродсодержащих сланцах и пирите разных типов**

Условные обозначения: 1 — диабаз; 2 — углеродсодержащий сланец; 3 — конкреционный пирит; 4 — углеродсодержащий сланец, обогащенный глобулярным пиритом; 5 — глобулярный пирит; 6–7 — пирит ранней рудной ассоциации PyI (6) и Py II (7); 8–9 — пирит поздней рудной ассоциации PyI (8) и Py II (9).

**Fig. 5. The ratio of  $\text{La}_{\text{CN}}/\text{Yb}_{\text{CN}}$  and  $\text{La}_{\text{CN}}/\text{Sm}_{\text{CN}}$  of the diabase, carbonaceous shale and pyrite from different types**

Legend: 1 — diabase; 2 — carbonaceous shale; 3 — nodule pyrite; 4 — carbonaceous shale enriched with globular pyrite; 5 — globular pyrite; 6–7 — pyrite PyI (6) and PyII (7) from early ore association; 8–9 — pyrite PyI (8) and PyII (9) from late ore association.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что тренды распределения РЗЭ в рудном пирите месторождения Миндяк наследуют особенности состава лантаноидов в углеродсодержащих сланцах цемента рудовмещающего олистострома, что позволяет рассматривать их в качестве потенциального источника рудных компонентов. Содержание и соотношения РЗЭ в сланцах зависят от присутствия в них сингенетичной сульфидной минерализации, главным образом, глобулярного пирита. Сульфидизированные сланцы отличаются от их «чистых» разновидностей, не содержащих сульфидную минерализацию, более высокими концентрациями РЗЭ, в основном за счет легких лантаноидов. В зависимости от того, с каким типом сланцев («чистых» или сульфидизированных) взаимодействовал флюид, происходило образование двух близких к ним по соотношениям РЗЭ разновидностей пирита, которые выявлены в составе как ранней, так и поздней рудных ассоциаций. На фракционирование РЗЭ в пирите оказывали влияние также температура, pH и Eh минералообразующего флюида. Пирит ранней рудной ассоциации, кристаллизовавшийся в высокотемпературных восстановительных условиях



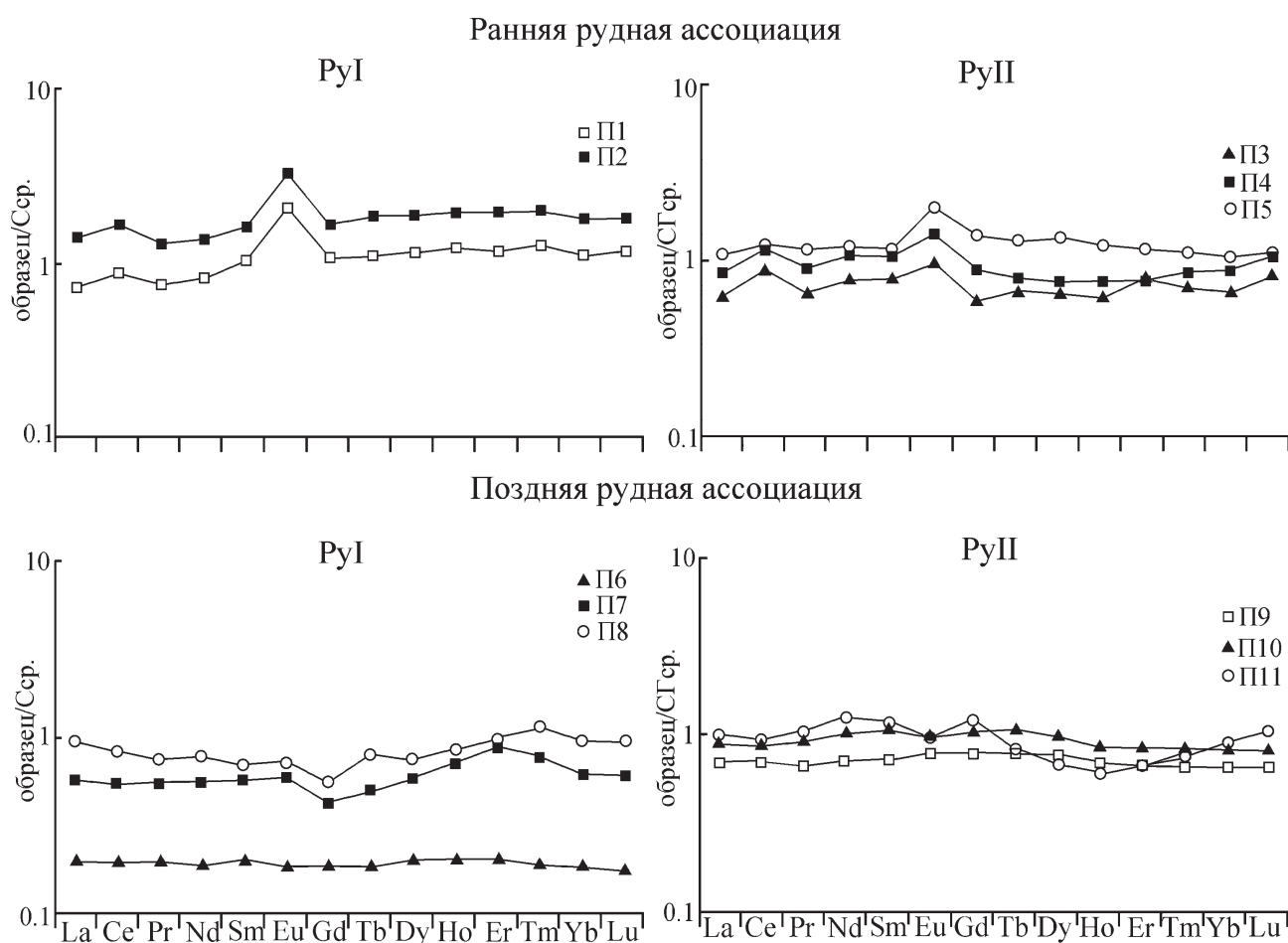


Рис. 6. Графики распределения РЗЭ в пирите различных типов, нормированные на эдукт  
Fig. 6. REE patterns of pyrite normalized by educt

из флюида повышенной щелочности, обладает по сравнению с низкотемпературным пиритом поздних полисульфидно-карбонат-кварцевых руд более высокими концентрациями лантаноидов. Установлено, что в низкотемпературной обстановке поздней рудной стадии произошло незначительное окисление и уменьшение щелочности флюида.

### Список литературы

Горячев Н. А., Викентьева О. В., Бортников Н. С., Прокофьев В. Ю., Алпатов В. А., Голуб В. В. Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (северо-восток России) // Геология рудных месторождений. — 2008. — Т. 50. — № 5. — С. 414–444.

Знаменский С. Е. Редкоземельные элементы и иттрий в кальците и пирите Орловского месторождения золота (Южный Урал) // Литосфера. — 2017. — № 1. — С. 135–146.

Знаменский С. Е., Мичурин С. В. Условия образования золото-сульфидного месторождения Миндяк (Южный Урал): структурные и изотопно-геохимические аспекты // Литосфера. — 2013. — № 4. — С. 121–135.

Мурзин В. В., Бортников Н. С., Сазонов В. Н. Происхождение рудообразующего флюида на Миндякском золоторудном месторождении (Южный Урал) // Эволюция внутриконтинентальных подвижных поясов: тектоника, магматизм, метаморфизм, седиментогенез, полезные ископаемые: Мат-лы научной конференции (IX Чтения А. Н. Заварицкого). — Екатеринбург: ИГиГ УрО РАН, 2003. — С. 197–199.

Сазонов В. Н., Огородников В. Н., Коротеев В. А., Поленов Ю. А. Месторождения золота Урала. — Екатеринбург: УГГГА, 1999. — 570 с.

Akagi T., Masuda A. A. Simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly // *Geochemical Journal*. 1998. V. 32. P. 301–314. DOI: 10.2343/geochemj. 32.301

Bau M., Möller P. Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite // *Mineralogy and Petrology*. 1992. V. 45. P. 231–246. DOI: 10.1007/BF01163114

Chugaev A. V., Znamensky S. E. Lead Isotope Characteristics of the Mindyak Gold Deposit, Southern Urals: Evidence for the Source of Metals // *Geol. Ore Deposits*. 2018. V. 60. № 1. P. 52–61. DOI: 10.1134/S1075701518010026

Elderfield H., Sholkovitz E. R. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments // *Earth and Planetary Science Letters*. 1987. V. 82. P. 280–288. DOI: 10.1016/0012-821X (87) 90202–0

Groves D. I., Santosh M. The giant Jiaodong gold province: The key to a unified model for orogenic gold deposits? // *Geoscience Frontiers*. 2016. V. 7. P. 409–417. DOI: 10.1016/j.gsf. 2015.08.002

McDonough W. F., Sun S. The composition of the Earth // *Chemical Geology*. 1995. V. 120. P. 223–253. DOI: 10.1016/0009–2541 (94) 00140–4

Möller P., Dulski P., Savascin Y., Conrad M. Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin // *Chemical Geology*. 2004. V. 206. P. 97–118. DOI: 10.1016/j. chemgeo. 2004.01.009

Rimskaya-Korsakova M. N., Dubinin A. V. Rare Earth Elements in Sulfides of Submarine Hydrothermal Vents of the Atlantic Ocean // *Doklady Earth Sciences*. 2003. V. 389A. № 3. P. 432–436.

Schwinn G., Markl G. REE systematics in hydrothermal fluorite // *Chemical Geology*. 2005. V. 216. P. 225–248. DOI: 10.1016/j. chemgeo. 2004.11.012

Shao-Yong J., Ji-Min Y., Jian-Jun L. Trace and rare earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implication for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis // *Chemical Geology*. 2004. V. 209. P. 193–213. DOI: 10.1016/j. chemgeo. 2004.04.021

Sverjensky D. Europium redox equilibria in aqueous solution // *Earth Planet Science Letters*. 1984. V. 67. P. 70–78. DOI: 10.1016/0012-821X (84) 90039–6

Zeng Z., Ma Y., Yin X., Selby D., Kong F., Chen S. Factors affecting the rare earth element compositions in massive sulfides from deep-sea hydrothermal systems // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2015. V. 16. P. 2679–2693. DOI: 10.1002/2015GC005812

Znamenskii S. E., Puchkov V. N., Michurin S. V. Sources of ore-forming fluids and formation environments of orogenic Au deposits in the Main Uralian Fault zone (Southern Urals) // *Doklady Earth Sciences*. 2015. V. 464. № 1. P. 910–913. DOI: 10.1134/S1028334X1509024X

## References

Goryachev N. A., Vikent'eva O. V., Bortnikov N. S., Prokof'ev V. Yu., Alpatov V. A., Golub V. V. (2008) Natalkinskoe zolotorudnoe mestorozhdenie mirovogo klassa: raspredelenie RZE, flyuidny'e vkladyeniya, stabil'ny'e izotopy kisloroda i usloviya formirovaniya rud (severo-vostok Rossii) [World-class Natalka gold deposit: REE distribution, fluid inclusions, stable oxygen isotopes and ore formation conditions (northeast Russia)]. *Geologiya rudny'x mestorozhdenij*, 50 (5), 414–444. (In Russian).

Znamenskij S. E. (2017) Redkozemel'ny'e e'lementy i ittrij v kal'cite i pirite Orlovskogo mestorozhdeniya zolota (Yuzhny'j Ural) [Rare earth elements and yttrium in calcite and pyrite of the Orlovskoye gold deposit (Southern Urals)]. *Litosfera*, (1), 135–146. (In Russian).

Znamenskij S. E., Michurin S. V. (2013) Usloviya obrazovaniya zoloto-sul'fidnogo mestorozhdeniya Mindyak (Yuzhny'j Ural): strukturny'e i izotopno-geoximicheskie aspekty [Conditions for the formation of the Mindyak gold-sulfide deposit (Southern Urals): structural and isotope-geochemical aspects]. *Litosfera*, (4), 121–135. (In Russian).

Murzin V. V., Bortnikov N. S., Sazonov V. N. (2003) *Proisxozhdenie rudoobrazuyushhego flyuida na Mindyaxskom zolotorudnom mestorozhdenii (Yuzhny'j Ural)* [Origin of ore-forming fluid at the Mindyak gold deposit (Southern Urals)]. E'volyuciya vnutrikontinental'ny'x podvizhny'x pojasov: tektonika, magmatizm, metamorfizm, sedimentogenez, polezny'e iskopaemy'e: Mat-ly' nauchnoj konferencii (IX Chteniya A. N. Zavariczko). Ekaterinburg: IGiG UrO RAN, 197–199. (In Russian).

Sazonov V. N., Ogorodnikov V. N., Koroteev V. A., Polenov Yu. A. (1999) *Mestorozhdeniya zolota Urala* [Gold deposits of the Urals]. Ekaterinburg: UGGGA, 570 p. (In Russian).

Akagi T., Masuda A. A. (1998) Simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly. *Geochemical Journal*, 32, 301–314. DOI: 10.2343/geochemj. 32.301

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

Chugaev A. V., Znamensky S. E. (2018) Lead Isotope Characteristics of the Mindyak Gold Deposit, Southern Urals: Evidence for the Source of Metals. *Geol. Ore Deposits*, 60 (1), 52–61. DOI: 10.1134/S1075701518010026

Elderfield H., Sholkovitz E. R. (1987) Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 82, 280–288. DOI: 10.1016/0012-821X (87) 90202–0

Groves D. I., Santosh M. (2016) The giant Jiaodong gold province: The key to a unified model for orogenic gold deposits? *Geoscience Frontiers*, 7, 409–417. DOI: 10.1016/j.gsf. 2015.08.002

McDonough W. F., Sun S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223–253. DOI: 10.1016/0009–2541 (94) 00140–4

Möller P., Dulski P., Savascin Y., Conrad M. (2004) Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin. *Chemical Geology*, 206, 97–118. DOI: 10.1016/j. chemgeo. 2004.01.009

Rimskaya-Korsakova M. N., Dubinin A. V. (2003) Rare Earth Elements in Sulfides of Submarine Hydrothermal Vents of the Atlantic Ocean. *Doklady Earth Sciences*, 389A (3), 432–436.

Schwinn G., Markl G. (2005) REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology*, 216, 225–248. DOI: 10.1016/j. chemgeo. 2004.11.012

Shao-Yong J., Ji-Min Y., Jian-Jun L. (2004) Trace and rare earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implication for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis. *Chemical Geology*, 209, 193–213. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2004.04.021

Sverjensky D. (1984) Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Science Letters*, 67, 70–78. DOI: 10.1016/0012-821X(84)90039-6

Zeng Z., Ma Y., Yin X., Selby D., Kong F., Chen S. (2015) Factors affecting the rare earth element compositions in massive sulfides from deep-sea hydrothermal systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.*, 16, 2679–2693. DOI: 10.1002/2015GC005812

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). *Doklady Earth Sciences*, 464 (1), 910–913. DOI: 10.1134/S1028334X1509024X

*Сведения об авторах:*

**Знаменский Сергей Евгеньевич**, доктор геол.-мин. наук, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа. Znamensky\_Sergey@mail.ru

**Знаменская Нина Михайловна**, младший научный сотрудник, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа, ninaznam@mail.ru

*About the author:*

**Znamensky Sergei Evgenievich**, doctor of geological and mineralogical sciences, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa. Znamensky\_Sergey@mail.ru

**Znamenskaya Nina Michailovna**, Junior Researcher Associate, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa. ninaznam@mail.ru

Статья поступила в редакцию 01.02.2024; одобрена после рецензирования 01.02.2024; принята к публикации 25.03.2024.

The article was submitted 01.02.2024; approved after reviewing 01.02.2024; accepted for publication 25.03.2024.