

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИВиС ДВО РАН)

На правах рукописи



БУХАНОВА Дарья Сергеевна

**Минералого-геохимические особенности Малмыжского золото-медно-
порфирового месторождения, Хабаровский край**

Специальность 25.00.11 – геология, поиски и разведка твердых полезных
ископаемых, минерагения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
д.г.-м.н. Е.Г. Сидоров

г. Петропавловск-Камчатский

2020

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Обзорная характеристика медно-порфировых месторождений	12
1.1. Основные признаки генетического типа	12
1.2. Подтипы медно-порфировых месторождений	15
1.3. Возможные тектонические обстановки формирования	16
1.4. Рудные тела: морфология, минеральный состав и зональность	19
1.5. Возраст порфировых месторождений	23
Глава 2. Геологическое строение и возраст пород Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения	26
2.1. Географическое положение	26
2.2. История геологической изученности	26
2.3. Краткая геологическая характеристика	34
2.4. U–Pb и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ определения возраста Малмыжского месторождения	44
Глава 3. Общая характеристика руд Малмыжского месторождения, минеральные парагенезисы и последовательность рудообразования	60
3.1. Основные типы руд месторождения	60
3.2. Метасоматиты Малмыжского месторождения	67
3.2.1. Геохимическая характеристика метасоматитов	76
3.3. Главные рудные минералы	81
3.3.1. Пирит, магнетит и пирротин	81
3.3.2. Минералы меди	86
3.3.2.1. Халькопирит	88
3.3.2.2. Борнит, халькозин и ковеллин	91

3.3.2.3. Исследование стабильных изотопов меди в халькопирите	97
3.3.3. Самородное золото	100
3.4. Второстепенные рудные минералы	106
3.4.1. Сульфиды	106
3.4.1.1. Галенит	106
3.4.1.2. Сфалерит	108
3.4.1.3. Молибденит	111
3.4.2. Теллуриды и селениды	114
3.4.2.1. Минералы Платиновой Группы (МПП)	122
3.4.3. Сульфосоли	130
3.5. Минералы редких земель	143
3.6. Парагенетические ассоциации минералов и стадийность рудного процесса	151
Глава 4. Условия формирования месторождения (по данным исследования флюидных включений)	157
Заключение	174
Список основных публикаций автора по теме диссертации	176
Литература	179

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Золото-медно-порфировые месторождения – важнейший источник меди, молибдена и золота на мировом рынке. Они составляют основу добывающей промышленности США, Канады, Чили, Перу, Индонезии и других стран. В России ещё практически нет известных крупных действующих объектов данного типа. Перспективы открытия крупных золото-медно-порфировых систем на территории России велики при проведении целенаправленных работ.

Малмыжское золото-медно-порфировое месторождение было выявлено в 2005–2007 гг. на основе анализа геологических отчетов советских и российских геологов и в результате проведенных полевых работ. На сегодняшний день, по утвержденным в 2015 году ГКЗ Роснедра запасам, оно является одним из крупнейших месторождений золото-медно-порфирового типа на территории России. Не смотря на высокую значимость такого крупного месторождения для экономики страны, на сегодняшний день недостаточно данных о типоморфных особенностях минералов его руд и условиях их формирования, поэтому исследование является важным и актуальным.

Цель работы

Определение генетических и минералого-геохимических особенностей руд Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения.

Основные задачи

1. Установить возраст формирования интрузивных порфировых пород диорит-гранодиоритового состава и околорудных метасоматитов с использованием изотопно-геохимических методов исследования.
2. Изучить минеральный состав руд и типоморфные особенности минералов, установить последовательность рудообразования на месторождении.
3. Установить физико-химические параметры формирования месторождения на основе современных термобарогеохимических методов исследования включений в минералах.

Научная новизна

Получены новые данные о минералогических особенностях руд и генезисе Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения:

- определены особенности химического состава и распределения рудных минералов месторождения. Установлены формы нахождения меди, золота, серебра, элементов платиновой группы (ЭПГ), редкоземельных элементов и (РЗЭ) в рудах;
- выделены парагенезисы минералов, формировавшиеся в различных условиях в процессе отложения золото-медно-порфировых руд;
- впервые охарактеризованы минералы платиновой группы в рудах Малмыжского месторождения;
- изучены флюидные включения в кварце из прожилков, что позволило создать модель формирования Центрального участка месторождения, включающую источник рудоносных флюидов, температуры и глубины при которых происходило накопление рудной минерализации;
- получены результаты U–Pb датирования (SHRIMP II) цирконов из рудоносных интрузивных пород и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования калиевого полевого шпата из метасоматитов по интрузивным и осадочным породам.

Личный вклад, фактический материал и методы исследований

В основу работы положен материал, собранный автором в ходе полевых работ 2011–2012 г на Малмыжском месторождении, проводимых компанией ООО «Амур Минералс». Автор принимала участие в литогеохимическом опробовании по вторичным ореолам рассеяния, вела полевую документацию керн геологоразведочных скважин и отбирала образцы для самостоятельных исследований.

Детально изучен керн нескольких скважин участков Центральный, Свобода, Долина и Равнина. В полевых условиях проводился экспресс анализ керн с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Niton XL3t GOLD, что совместно с первичным описанием позволило отобрать наиболее представительные образцы для коллекции. Рабочая коллекция автора представляет более 200 образцов пород и руд из керн геологоразведочных скважин.

В Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН были подготовлены аншлифы, прозрачно-полированные шлифы и полированные пластинки для

исследования газовой-жидких включений. Для изотопных исследований автором были выделены монофракции циркона, калиевого полевого шпата и халькопирита.

U–Pb датирование цирконов проводилось на ионном микрозонде SHRIMP II в Центре изотопных исследований ВСЕГЕИ имени А.П. Карпинского, аналитики Е.В. Лепехина и А.В. Антонов (47 анализов в 4 пробах). Каменный материал для выделения цирконов был отобран автором из керна скважин. Предварительно были изучены разрезы участков Центральный, Долина и Свобода и выбраны наиболее представительные интервалы. Зерна цирконов были вмонтированы в эпоксидную смолу вместе со стандартами зерен цирконов TEMORA и 91500. U–Pb анализы на SHRIMP II проведены по методике, описанной в статье (Williams, 1998). Интенсивность первичного пучка отрицательных молекулярных ионов кислорода составляла 4 нА, диаметр (на поверхности образца) – менее 30 мкм. Обработка полученных данных осуществлялась с использованием программ SQUID 1.02 и ISOPLOT/EX (Ludwig 1999, 2001).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронологические исследования методом ступенчатого прогрева проводились по методике, описанной в работе А.В. Травина (Травин и др., 2009). Изотопный состав аргона измерялся на масс-спектрометре «Noble Gas 5400» (Аналитический центр ИГМ СО РАН). Каменный материал для выделения монофракций калиевого полевого шпата (3 образца) был отобран автором из керна скважин на участке Долина, где наиболее интенсивно проявлены кварц-калиево-полевошпатовые метасоматические изменения.

Химический состав образцов пород, представляющих наиболее типичные разности метасоматитов, определен мультиэлементным атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) анализом на 36 элементов (ООО «АЛС Чита-Лаборатория»).

Детальное исследование руд и вмещающих их метасоматитов проведено автором в ИВиС ДВО РАН с применением оптической аппаратуры и сканирующего электронного микроскопа TescanVega-3 (~5000 анализов), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС X-MAX с площадью 80 мм²) с фирменным программным обеспечением Aztec под руководством аналитика В.М. Чубарова. Часть анализов была продублирована с использованием микрозонда Camebax №244, укомплектованного четырьмя волновыми спектрометрами (с фирменным ПО ZAF-коррекции фирмы CAMECA, модернизированным и перенесённым на ПЭВМ В.М.

Чубаровым) и энергодисперсионным спектрометром X-MAX 50 с фирменным ПО INCA. Для обеспечения необходимой электропроводности непроводящих участков поверхности использовалось углеродное напыление.

Для минералов благородных металлов в качестве эталонов использованы образцы особо чистых металлов, полученные в Московском институте металлов и сплавов, проверенные на соответствие и однородность состава. В качестве эталонов на редкоземельные элементы использованы искусственные фосфаты, полученные в лаборатории синтеза минералов ИЭМ РАН г. Черноголовка. Используются следующие эталоны: чистые элементы для Pt, Pd, Au, Ag, Ni, Fe, Se, Sb. Для определения As, Fe и S применялись искусственные соединения FeS_2 , FeAsS и InAs . Аналогично – Te, Hg, Sb, Bi, Pb, Cd, Cu, – определялись по искусственным соединениям: CdTe , CuSbS_2 , Bi_2S_3 , PbS , HgS , CuFeS_2 . Определение элементов проводилось по следующим аналитическим линиям рентгеновского спектра: Ka – для Fe, Cu, Zn, Ni, Mo, V, Ti, Cr, S, Al, Mg, Ca, Mn, Na, Si, Sc, P, F, O; La – для Sb, As, Pd, Ag, Se, Te, Cd, PЗЭ; Ma – для Pt, Au, Hg, Pb, U, Th. Анализы проводились с использованием ускоряющего напряжения 20 kv и тока образца на контрольном эталоне Ni: для СЭМ Vega-3 – 0.7 nA; микрозонда Camebax № 244 – 20 nA. Минимальный предел определения связанный с чувствительностью ЭДС-анализа составляет около 0.1 мас. %

Определение величин изотопного отношения $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ в халькопирите из руд Малмыжского месторождения проведено в ИСО ИГГ УрО РАН на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой – Neptune Plus (аналитики Зайцева М.В., Карпова С.В.). Пробоподготовка образцов для определения величины изотопного отношения $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ проводилась согласно методике, описанной в работе М.В. Стрелецкой (Стрелецкая и др., 2018). Предварительное изучение химического состава халькопирита проведено автором в ИВиС ДВО РАН.

Для исследования флюидных включений было отобрано 10 образцов из керна скважин Центрального участка. Около 100 газовой-жидких включений были исследованы и проанализированы микротермометрически автором на кафедре петрологии геологического факультета МГУ на установках Linkam THMS 600 и Linkam THMSG 1500. Для экспериментов с замораживанием использовалась установка Linkam THMS 600 с охлаждением жидким азотом. Для определения минералов-узников и летучих веществ во включениях, образцы анализировались с использованием автоматического

рамановского спектрометра XPIoRA (Horiba Scientific) с аргоновым лазером с длиной волны 532 нм (аналитики: Щербаков В.Д., Буханова Д.С.). Для определения элементарного состава многофазных включений использовался электронный микрозонд JEOL JXA-8530F, оснащенный пятью WDS спектрометрами (метод дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны) и системой Thermo System 7 SDD-EDS, в Университете Аляски Фэрбенкс (аналитики: К. Северин, Д.С. Буханова).

Концентрация солей во флюидных включениях, содержащих галит, определена по уравнению Стернера (Sterner et al., 1988), а для трехфазных и более композитных включений, содержащих галит и сильвин, использовались диаграммы Реддера (Roedder, 1984). Давления рассчитаны на основе системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ (Driesner, Heinrich, 2007).

Защищаемые положения

1. Малмыжское золото-медно-порфировое месторождение формировалось во временном интервале от 101.4 до 94.3 млн лет, что подтверждается U-Pb определениями возраста (по цирконам) рудоносных штоков диорит-гранодиоритового состава и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ определениями времени возникновения калиевого полевого шпата в ореолах метасоматических преобразований, сопровождающих такие штоки.

2. На месторождении выделяются три стадии рудообразования. Первая характеризуется окварцеванием и калиевым метасоматозом с отложением халькопирит-магнетит-пиритовой минерализации. Во вторую стадию происходило развитие кварц-серицит-хлоритовых метасоматитов с отложением основной массы пирит-халькопиритовых руд. Третья стадия представляет собой наложение минералов эпитермального генезиса на сформированную ранее пирит-халькопиритовую минерализацию, и связана с кварц-серицитовым метасоматозом и накоплением благороднометалльных минералов, сульфосолей, теллуридов, селенидов, а также поздних генераций пирита, халькопирита, борнита и халькозина.

3. Начало формирования месторождения с появлением ранних кварцевых прожилков происходило при температурах от 730 до 670°C на глубине 2.5–3 км. Золото-медно-порфировые руды формировались в постмагматической гидротермальной обстановке в диапазоне температур от 580 до 330°C на глубине 1–2 км.

Практическая значимость работы

Данные о генетических и минералого-геохимических особенностях руд позволили определить последовательность рудообразования, а также описать наиболее благоприятные условия отложения Au, Ag, Cu, ЭПГ, РЗЭ. Полученные данные можно использовать в качестве поисковых критериев для эффективной оперативной оценки конкретных перспективных объектов, что будет способствовать наращиванию минерально-сырьевой базы страны.

Исследование имеет фундаментальное и теоретическое значение, так как позволяет лучше понимать процессы, связанные с миграцией химических элементов, протекавшие при рудообразовании в медно-порфировых месторождениях.

Апробация работы и публикации

Результаты исследования были представлены на 17-ти научных конференциях, из которых 8 молодежных, 3 всероссийских и 6 международных.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на: Всероссийской конференции «Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит», Владивосток, 2016; Юбилейном съезде Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб. 2017; I Всероссийской конференция по петрологии и геохимии зон перехода «океан-континент», посвященной памяти Олега Назаровича Волынца, ИВиС ДВО РАН, 2018; «Society of Economic Geologists 2014 conference: Building Exploration Capability for the 21st Century», USA, 2014; «Moscow International School of Earth Sciences - 2016», GEOKHI RAS, Moscow, 2016; «Society of Economic Geologists 2017 conference: Ore Deposits of Asia: China and Beyond», China, 2017; «Society of Economic Geologists 2018 conference: Metals, Minerals, and Society», USA, 2018; «Society of Economic Geologists 2019 conference: South American Metallogeny: Sierra to Craton», Chile, 2019.

По теме диссертации опубликованы 22 научные работы, в том числе 4 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ.

Структура работы

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем работы составляет 200 страниц. Она содержит 30 таблиц, 96

рисунков; список литературы включает 242 наименования. Защищаемое положение № 1 раскрыто в главе 2, положения № 2 – в главе 3, а положение № 3 – в главе 4.

Первая глава содержит обзор современных публикаций об особенностях и основных характеристиках медно-порфировых месторождений и систем. **Во второй главе** собраны общие сведения о геологическом строении и истории геологического изучения площади месторождения. Рассматриваются результаты изотопно-геохронологического U-Pb исследования цирконов из интрузивных пород Малмыжского месторождения и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ изотопного датирования метасоматического калиевого полевого шпата. **В третьей главе** изложены результаты минералогических и минераграфических исследований руд. Описаны основные особенности руд и охарактеризованы формы нахождения полезных ископаемых. Изложены результаты минералого-петрографических и петрохимических исследований рудовмещающих метасоматитов. Подробно рассмотрены главные и второстепенные рудные минералы. Представлены результаты изучения стабильных изотопов меди в халькопирите. Охарактеризованы состав и типоморфные особенности минералов содержащих редкоземельные элементы. Выделены парагенетические ассоциации минералов и обоснована стадийность рудообразования. **В четвертой главе** приводятся результаты изучения флюидных включений в кварце из руд Центрального участка Малмыжского месторождения. Оценены глубина и температура формирования руд.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.г.-м.н. Е.Г. Сидорову за всестороннюю помощь, внимание и поддержку. за ценные советы и консультации. Автор благодарит директора Минералогического Музея им. А.Е. Ферсмана РАН профессора РАН П.Ю. Плечова и член-корр. РАН, профессора МГУ И.В. Пекова за ценные советы и положительное влияние на исследовательскую деятельность автора. Отдельную благодарность соискатель выражает к.г.-м.н. В.М. Округину за поддержку и помощь на ранних этапах выполнения работы.

Автор признателен руководству и сотрудникам ООО «Амур Минералс» Т.Э. Боуэнсу, Г. Коллинсу, Е.К. Игнатьеву, В.Н. Мраморнову, А.Ф. Атнаулову, А.С. Кадешу за совместную работу, дружескую помощь и возможность отбора фактического материала для проведения исследований. При подготовке образцов для исследований большую помощь оказали сотрудники ИВиС ДВО РАН: Л.П. Аникин, Р.Н. Куликова и

А.В. Кутырев. За выполнение аналитических определений и обсуждение результатов автор выражает признательность В.М. Чубарову, А.А. Антонову, В.Д. Щербакову, Д.А. Ханину, М.В. Зайцевой, С.В. Карповой.

Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (в рамках научного проекта 18-35-00520, руководитель Д.С. Буханова) и темы НИР ИВиС ДВО РАН №0282-2018-0008 (руководитель Е.Г. Сидоров).

ГЛАВА 1. ОБЗОРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДНО-ПОРФИРОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

1.1. Основные признаки

Медно-порфировые месторождения – результат сложного взаимодействия многих процессов и они определяются по наличию следующих характерных признаков (Berger et al., 2008; Sillitoe, 2010; Richards, 2011; Плечов и др., 2017):

- штокверковое строение рудных тел, в которых богатые медью сульфиды приурочены к сложной сети прожилков. В окружающих метасоматически измененных породах сульфиды представлены рассеянной вкрапленностью;
- метасоматические изменения и оруденение формируются на характерной глубине 1–4 км и генетически связаны с магматическими резервуарами, внедрившимися на верхнекоровый уровень (глубина 6–8 км и больше);
- внедрение интрузивных комплексов, представленных штоками или системами даек, непосредственно предшествует формированию порфировых месторождений;
- характерная крупномасштабная зональность метасоматических изменений, в которой зоны хлорит-серицитовых метасоматитов, вторичных кварцитов и краевых пропилитов перекрывают или окружают внутреннюю зону калиевых метасоматитов.

Медно-порфировые месторождения формируются в условиях континентальных окраин и островодужных систем. В редких случаях отмечены месторождения, связанные с пост-коллизийным вулканизмом. Преобладают магмы кислого или среднего состава, приуроченные к надсубдукционным зонам, где формируются многофазные очаги сложного строения. Во фронтальных частях островодужных систем они приурочены к массивам гранитоидов I-типа, относящимся к магнетитовым сериям, а в тыловых частях дуг к диоритовым массивам и субвулканическим телам шошонитов (Sillitoe, 2010). Они часто связаны с системами региональных разломов, обеспечивающих режим локального растяжения и способствующих свободной миграции флюида.

Геологическое строение медно-порфировых месторождений может осложняться скарнированием карбонатных составляющих разрезов, зонами вторичного сульфидного обогащения и другими наложенными процессами (Berger et al., 2008), связанными с эволюцией флюида и развитием территории.

Первые петролого-геохимические модели формирования медно-порфировых месторождений появились в 1970-е гг. (Lowell, Guilbert, 1970; Sillitoe, 1973; Gustafson, 1978; Власов, 1979; Кривцов, 1983). Идея о концентрации рудного вещества в высококонцентрированных рассолах на фронте ретроградного кипения магматогенного флюида с участием метеорных вод послужила мощным стимулом развития теории рудогенеза и практических аспектов обнаружения новых месторождений. Результаты многолетних детальных исследований суммированы в ряде обзорных работ (Sinclair, 2007; Berger et al., 2008; John et al., 2010; Sillitoe, 2010; Richards, 2011), в которых описаны основные черты медно-порфировых месторождений и зональность околорудных изменений.

Основной фактор формирования медно-порфировых месторождений – существование рудоносного флюида, отделяющегося от кристаллизующейся магмы в очаге или системе связанных очагов (Gustafson, Hunt, 1975; Beane, Titley, 1981; Reynolds, Beane, 1985; Sillitoe, 2010; Richards, 2011). Магматические очаги обычно расположены на глубине 8–10 км или более. При отделении от очага флюид поднимается вверх и конденсируется в пределах субвулканических комплексов (1–5 км). Исходная магма может быть известково-щелочной или щелочной, типичной для надсубдукционных магматических комплексов (Seedorff et al., 2005).

Одностадийная модель образования медно-порфировых месторождений, принятая на данный момент большинством исследователей (Sinclair, 2007; Berger et al., 2008; John et al., 2010; Sillitoe, 2010; Richards, 2011), предполагает образование медно-порфировых месторождений при инъекции во вмещающие породы обогащенного рудными компонентами водного флюида магматического происхождения, скапливающегося в верхних частях батолитов среднего или кислого состава. Поднятия в кровле батолитов выступают при этом в роли подводящих каналов для формирующихся месторождений (Sillitoe, 2010). Флюид, покидающий пределы магматического тела, поднимаясь вверх и остывая, смешивается с метеорными водами, пересекая поверхность водно-солевой бинодали при 425–350°C (Landtwing et al., 2005), разделяясь при этом на относительно малоплотный флюид с низкой соленостью и рассол. При разделении флюида начинается осаждение рудных компонентов, вызванное понижением их растворимости во флюидной фазе при остывании и декомпрессии (Sillitoe, 2010), а также реакцией диспропорционирования SO_2 в водном флюиде, приводящей к образованию H_2S и H_2SO_4

(Landtwing et al., 2005). Но существует ряд противоречий между теорией и наблюдениями, что привело к появлению альтернативных моделей, привлекающих к объяснению генезиса месторождений независимый источник серы (Hattori, Keith, 2001; Hoog et al., 2004; Blundy et al., 2015).

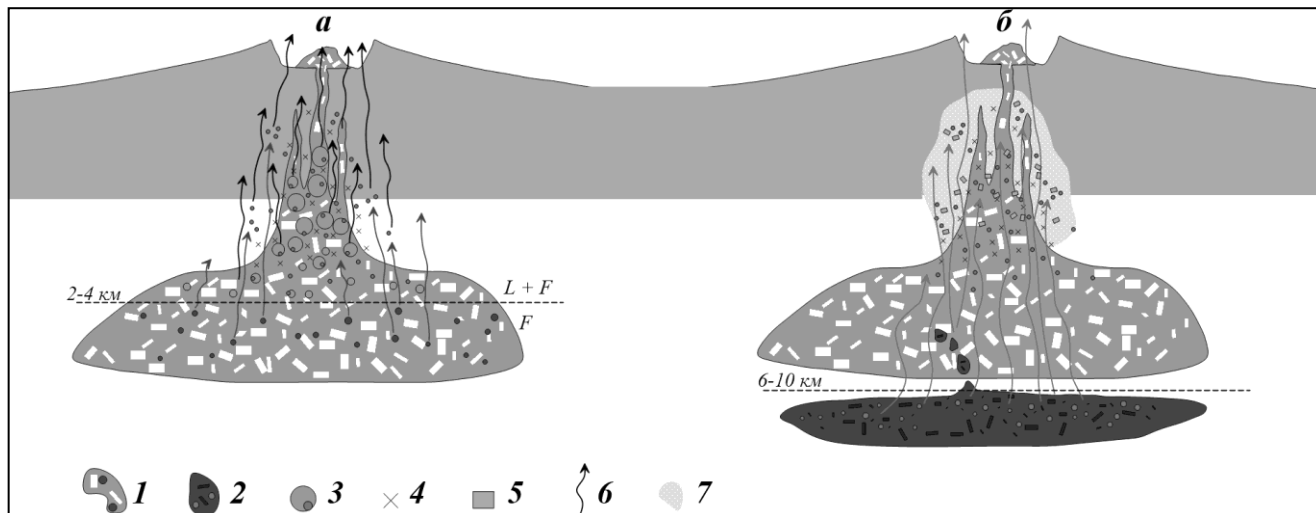


Рис. 1.1. Схематичное изображение двустадийной (а, б) модели образования медно-порфировых месторождений, по (Blundy et al., 2015; Плечов и др., 2017): 1 – магма кислого состава с гомогенным водным флюидом, обогащенным солевым и рудным компонентами; 2 – магма основного состава с гомогенным флюидом, обогащенным серой; 3 – две флюидные фазы, образовавшиеся при пересечении гомогенным водным флюидом сольвуса, – малосоленый водный флюид (крупные светлые кружки) и рассол (маленькие темные кружки); 4 – зона калиевых вторичных изменений; 5 – зоны отложения халькопирита; 6 – пути подъема флюида; 7 – зона филлизитовых вторичных изменений.

Двустадийная модель образования медно-порфировых месторождений предполагает разделенные во времени процессы накопления рудных компонентов в долгоживущих рассолах и их осаждение в виде сульфидов. Принципиальная схема этой модели показана на рисунке 1.1. Медь и другие металлы накапливаются в растворенном виде в концентрированных долгоживущих рассолах в зонах активного надсубдукционного магматизма в течение десятков и сотен тысяч лет за счет постепенного выделения флюида при кристаллизации крупных объемов магмы среднего и кислого состава. Источником сернистого флюида по этой модели служат магмы основного состава. Богатый серой флюид взаимодействует с металлосодержащими рассолами при 700–800°C (или ниже) и вызывает массовое осаждение сульфидов, формирующих месторождения (Blundy et al., 2015).

Одностадийная и двустадийная модели должны принципиально отличаться по составу рудосодержащего флюида и длительности этапа отложения рудного вещества. В первом случае флюид должен нести в себе все необходимые компоненты, включая медь

и серу. Во втором – медь может переноситься и концентрироваться одним флюидом, а необходимая сера – другим. При одностадийной модели рудные минералы откладываются постепенно, в течение нескольких тысяч лет, а при двустадийной модели отложение рудного вещества может произойти за несколько десятков лет (Blundy et al., 2015; Плечов и др., 2017).

1.2. Подтипы медно-порфировых месторождений

Медно-порфировые месторождения разделяют на три основных подтипа (Кривцов и др., 2001; Singer et al., 2005): медные (Cu-Au-Mo), золото-медные (Cu-Au) и медно-молибденовые (Cu-Mo), различаемые по отношениям Au (г/т) / Mo (%), которые составляют ≥ 30 в подтипе Cu-Au, и ≤ 3 в подтипе Cu-Mo (Cox and Singer 1986, 1992). Эти подтипы были предложены на основе некоторых данных и моделей, первоначально представленных в работе А. Броуна (Porphyry Deposits of ..., 1976). Принято считать, что золото-медные порфировые месторождения (Cu-Au), как правило, формировались на меньшей глубине, чем богатые молибденом (Cu-Mo), а месторождения смешанного подтипа (Cu-Au-Mo) – на промежуточных глубинах (табл. 1.1). Все подтипы могут присутствовать в одной и той же общей геологической обстановке, но вероятность возникновения зависит от местных или региональных условий.

Таблица 1.1. Особенности подтипов порфировых месторождений^{1,2}.

	Cu-Au	Cu-Au-Mo	Cu-Mo
Количество исследуемых месторождений	112	215	53
Размер месторождения (млн т)	220	220	270
Содержания меди (%)	0.44	0.45	0.45
Содержания молибдена (%)	0.003	0.014	0.025
Содержания золота (г/т)	0.40	0.12	0.015
Магнетит (%)	2.6	1.0	0.05
Глубина формирования (км)	1.0	1.9	3.6

¹Все значения, кроме количества месторождений рассмотренных в исследовании являются усредненными.

²Источники данных: содержания и размеры (Singer et al., 2005), содержания магнетита и интерпретированные глубины размещений (Cox, Singer, 1992).

Обычно отмечается корреляция Cu/Mo с типом рудоносного порфирового магматизма (по кремнеземистости доминирующих на месторождении порфировых образований). На этой же основе выделяются подтипы: Cu-порфировый и Cu(Au)-

порфировый, Мо-Си-порфировый, Си-Мо-порфировый, Мо-порфировый, для которых были предложены соответствующие модели: диоритовая, гранодиоритовая, монцонитовая и гранитовая. В этих моделях оруденение связывается с магматизмом известковой, щелочно-известковой, известково-щелочной и субщелочной серий (Дьяконов, 2011).

В качестве хорошо изученных эталонных медно-порфировых месторождений рассматриваются Эль-Тениенте и Эль-Сальвадор в Чили, Байя де Алумбреро в Аргентине, Грасберг в Индонезии, Пebbл и Бингем в США (Berger et al., 2008; Sillitoe, 2010) и многие другие. В России активно изучаются Михеевское (Южный Урал) и Малмыжское (Хабаровский край) месторождения, а также группа месторождений Баимской зоны (Чукотка).

1.3. Возможные тектонические обстановки формирования

Анализ пространственного размещения порфировых месторождений мира однозначно свидетельствует об их приуроченности к региональным поясам складчатости – подвижным поясам (рис. 1.2): Тихоокеанскому, Средиземноморскому, Урало-Монгольскому и ряду других (Дьяконов, 2011). Большинство месторождений Си-порфирового типа располагается в пределах трех планетарных металлогенических поясов – Тихоокеанского, Средиземноморско-Азиатского и Урало-Монгольского, где концентрируются также меднорудные объекты иных промышленных генетических типов (Кривцов, 1983; Кривцов и др., 1986).

Порфировые месторождения часто образуются в вулканических дугах, связанных с субдукцией (рис. 1.3). В пределах поясов складчатости месторождения тяготеют к зонам проявления магматизма – вулканоплутоническим поясам (Волков и др., 2006; Мигачёв, 2017). Зачастую эти зоны выделены в качестве самостоятельных провинций. Многие петрологические исследования показывают сложный круговорот вещества, включая флюид и металлы из субдуцируемой океанической коры к земной поверхности в ассоциации с островодужными магмами (Ishikawa, Nakamura, 1994; Noll et al., 1996; Plank, Langmuir, 1993; Stolper, Newman, 1994). Аналогичные выводы, начиная с предыдущих десятилетий, были сделаны при изучении порфировых месторождений, что позволило получить достаточно интересные данные по эволюции вещества в магмато-генно-рудных системах (Doe, Zartman, 1979; Hedenquist, Richards, 1998; McNutt et al., 1979; Mukasa et al., 1990; Sillitoe, Hart, 1984).



Рис. 1.2. Схема распределения порфировых месторождений мира (по Singer et al., 2005, 2008).

Существует не только пространственная приуроченность медно-порфировой минерализации к областям развития магматизма, но и прямая генетическая связь процесса рудообразования с этапами проявления постмагматических процессов. Таким образом, можно уверенно считать, что медно-порфировые месторождения связаны с породами единой терригенно-вулканоплутонической ассоциации и являются продуктом этапа постмагматической деятельности в областях развития магматических процессов.

Некоторые медно-порфировые месторождения сформированы в постсубдукционных магматических обстановках (рис. 1.3). Магмы, сформированные в таких обстановках, как правило, имеют небольшой объем, пространственно изолированы, и характеризуются составом от слабощелочных (высоко-калиевые $\pm$ Na известково-щелочные) до сильнощелочных. Но, несмотря на это, некоторые крупнейшие Cu ($\pm$ Au) порфировые месторождения также интерпретируются, как сформированные в данной тектонической обстановке (например, Грасберг, Индонезия).



Рис. 1.3. Геодинамические обстановки формирования медно-порфировых месторождений (Richards, 2009, 2011). (А) Медно-порфировые месторождения – продукт нормального субдукционного магматизма (изображена континентальная дуга, но подобные процессы могут возникать и в зрелых островных дугах). (Б–Г) Плавление измененной метасоматическими процессами SCLM или обводненной зоны нижней коры (черный слой), что приводит к образованию золото-медно-порфировых и эпитермальных месторождений. (Б) Коллизионная (сжатие среды). (В) Пост-коллизийное расслоение мантии. (Г) Постколлизийное расширение литосферы. Во всех случаях, магмы с высоким Sr/Y отношением могут быть сгенерированы остаточной или фракционированной роговой обманкой ($\pm$ гранат, титанит).
Условные обозначения: MASH – зона плавления, ассимиляции, сохранения и гомогенизации; SCLM – субконтинентальная литосферная мантия.

Медно-порфировые системы преимущественно локализованы в обстановках, связанных с процессами эволюции магматических дуг вдоль конвергентных границ плит, где субдукция океанической коры и постсубдукционный магматизм генерируют богатые флюидом гранитоиды верхней коры. В большинстве случаев дуговая кора относительно мощная, и есть свидетельства проявленности здесь широкомасштабной компрессии или транспрессионной тектоники. Некоторые ученые предполагают, что большое количество медно-порфировых месторождений формировалось при «необычных периодах» субдукции, включая пологую субдукцию (вызванную субдукцией «плавающих» океанических структур, таких как хребты, океанские плато и подводные цепи), или во время эпизодов преобразования плит (John et al., 2010).

1.4. Рудные тела: морфология, минеральный состав и зональность

В настоящее время по медно-порфировым месторождениям получено весьма значительное количество фактических данных, позволяющих осуществить разработку модели типичного медно-порфирового месторождения. Большинство предложенных моделей базируется на материалах по Американским континентам, где месторождения наиболее многочисленны и всесторонне изучены (Sillitoe, 2010). Геологические особенности, зональность, этапы рудной минерализации и многие другие вопросы освещены в многочисленных публикациях последних лет (например, Звездов и др., 2018; Кривцов и др., 2010; Berger et al., 2008; John et al., 2010; Klemm et al., 2007; Seedorff et al., 2005; Sillitoe, 2010; Rusk et al., 2004).

Значительные различия размеров и геометрии рудных тел порфировых месторождений обусловлены:

- различными типами вмещающих пород, влияющими на морфологию месторождений;
- внедрением пострудных интрузивных пород;
- количеством гипергенных и гипогенных руд, для которых характерны разные конфигурации, степень эрозии и пострудных деформаций (John et al., 2010).

Для многих месторождений сложно определить исходную геометрию рудных тел и размеров из-за слабой обнаженности и (или) недостаточной изученности, существования пострудных даек, а также пострудной деформации.

Порфировые руды часто сосредоточены вокруг небольших порфировых штоков или групп даек, представляющих, в некоторых случаях, элементы куполов более крупных нижележащих интрузивов или батолитов. Связанные с рудами интрузивные породы обычно занимают в плане площади от 0.2 до 0.5 км². Недеформированные рудные тела часто имеют в плане форму круга или эллипса, с диаметром от 0.1 до нескольких км (Sillitoe, 1993). При этом их вертикальные размеры преимущественно сопоставимы с горизонтальными. В поперечном разрезе, рудные зоны представлены в виде: цилиндрических оболочек (с низкосортными внутренними зонами – «безрудными ядрами»); перевернутых чаш вокруг безрудных центров; нескольких сближенных куполов или перевернутых чаш, иногда вертикально удлинённых в виде эллипса (John et al., 2010).

В медно-порфировых системах, обычно наблюдается несколько фаз внедрения интрузивных пород, самые ранние из которых, часто содержат наиболее

концентрированные руды. В интрузивных породах сосредоточено, в среднем, около 70% руд известных порфировых месторождений. На ряде месторождений руды сосредоточены также и во вмещающих породах, но они составляют около 30% (Lowell, Guilbert, 1970).

Гипогенные сульфидные минералы сосредоточены обычно в кварцевых штокверковых жильных зонах, а также в виде рассеянной и гнездово-вкрапленной минерализации, и зачастую ассоциируют с ранней стадией «калиевого» метасоматоза, представленного биотитом, магнетитом и калиевым полевым шпатом (Meyer, Hemley, 1967).

Все порфировые месторождения характеризуются типичным набором зональных метасоматических изменений. Наиболее ярким примером являются калиевые (калиевый полевой шпат – биотитовые) и кварц-серицитовые метасоматиты, аргиллизиты и пропилиты (Lowell, Guilbert, 1970; Meyer, Hemley, 1967). Обычно гипогенные аргиллизитовые вторичные изменения образуются на поздних стадиях формирования порфировой системы, но иногда могут встречаться и на ранних (Sillitoe, 1993). Некоторые исследователи доказывают, что разница между набором метасоматитов не связана с отличиями самих порфировых систем: глубинами формирования, с составом рудоносных интрузивных пород, температурами рудообразования и др. (Williams et al., 1995). Вероятно, некоторые зоны вторичных изменений, образованные на малых глубинах, могли быть эродированы. В результате, площадные аргиллизитовые изменения зачастую не включают в классические модели зональности метасоматических изменений (Lowell, Guilbert, 1970). Детальными исследованиями порфировых месторождений было установлено, что ранние калиево-силикатные вторичные изменения (калиевый полевой шпат $\pm$ биотит $\pm$ магнетит с кварцевыми жилами) порфировых систем образованы в условиях высоких температур (600–400°C), при участии сильно минерализованных флюидов магматического происхождения. А уже более поздние кварц-серицитовые жилы ассоциируют с более охлажденными (350–250°C) и менее минерализованными флюидами (Hedenquist et al., 1998; Reynolds, Beane, 1985; Richards, 2018; Roedder, 1971; Sheppard et al., 1969, 1971).

В результате обработки множества признаков, создаются сложные геологические модели порфировых систем. Одна из наиболее удачных моделей принадлежит Р. Силлитое (Sillitoe, 2010). В ней определяется место медно-порфирового оруденения в

ряду других формаций (рис. 1.4). Эту модель зачастую рассматривают как руководство при поисках и разведке.

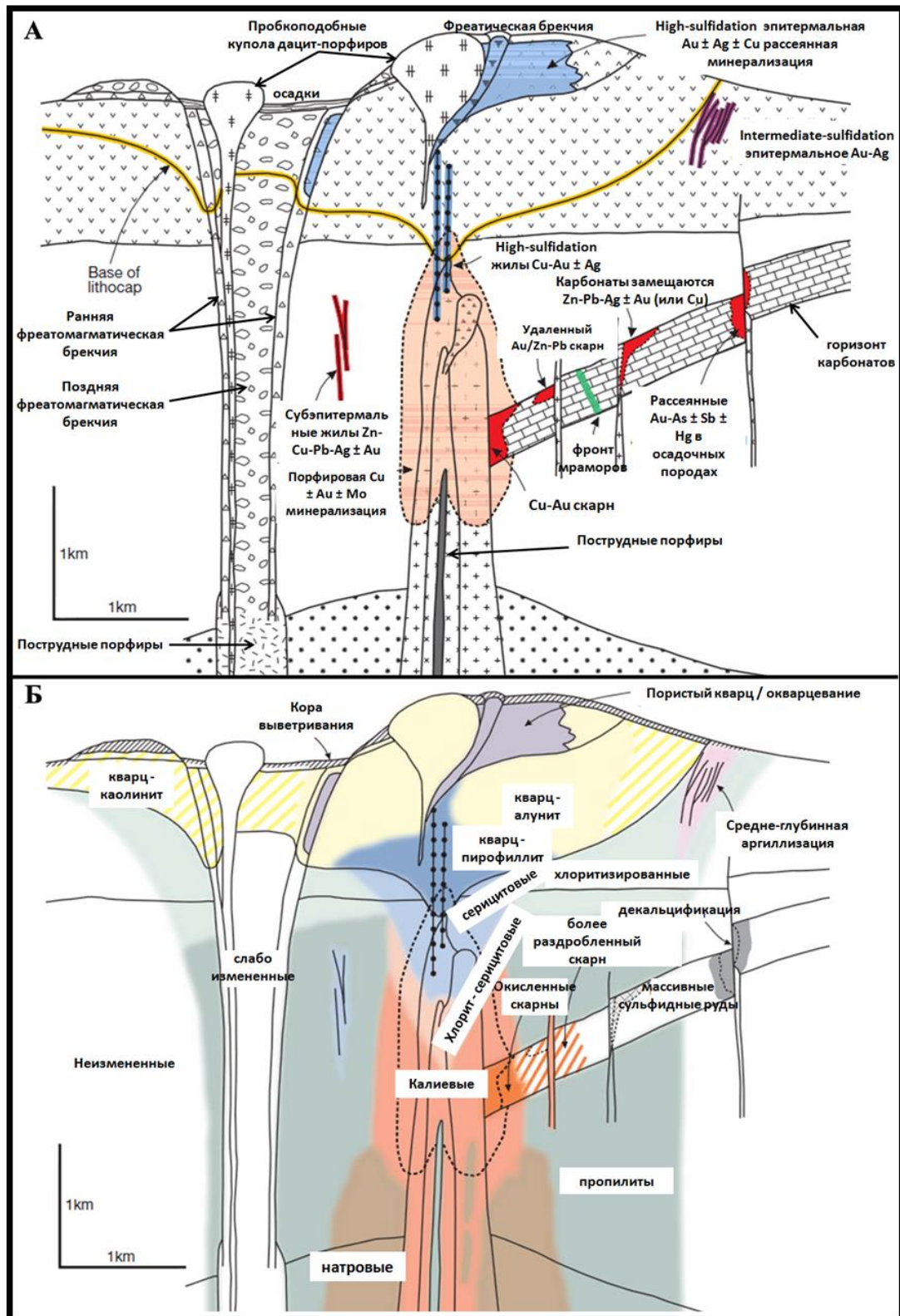


Рис. 1.4. Идеализированный разрез типичной медно-порфировой системы: А. Модель литологии и рудной минерализации; Б. Модель вторичных метасоматических изменений, по Р. Силлитое (Sillitoe, 2010).

Вертикальная распространенность гипогенных руд порфировых месторождений

обычно равна 1–1.5 км или меньше. Медная минерализация может прослеживаться на несколько километров глубже, но возможность отнесения ее к рудам зависит от содержаний, цен на медь и затрат на добычу. Вертикальный размах ореола медных руд, обогащенных гипергенными процессами, значительно варьирует в зависимости от многих факторов, но редко превышает 200 м.

На фоне региональных закономерностей в размещении медно-порфировых месторождений выделяются закономерности локального порядка. Большое значение придается порфировым интрузивным породам, в апикальных частях которых, отличающихся обильной трещиноватостью и высокой интенсивностью метасоматической переработки, локализуется эндогенная минерализация Cu, Au, Mo и попутных компонентов (John et al., 2010; Lowell, Guilbert, 1970; Sillitoe, 2010).

Порфировые месторождения бывают пространственно сопряжены с промышленной минерализацией других генетических типов, особенно колчеданной, золоторудной, медно-полиметаллической и кварц-сульфидной. На медно- и молибден-порфировые руды нередко наложена более поздняя сульфидная минерализация. Последняя, часто концентрируясь на некотором удалении, образует собственные месторождения жильного типа. Таким образом, отмечается металлогеническая зональность в размещении рудных месторождений.

Общий объем пород, подверженных воздействию флюидно-теплового потока, связанного с порфировыми системами, обычно намного больше, чем объем рудных тел. Метасоматиты, связанные с порфировыми системами, могут простираться более чем на 10 км от их центра и до глубин около 10 км от палеоповерхности. Периферические «следы» порфировых месторождений включают: термические эффекты во вмещающих породах, рассеяние элементов «маркеров», таких как мышьяк, сурьма и ртуть вдоль трещин и жил и др.

На некоторых месторождениях, часть руд образуется и во время позднего кварц-серицитового этапа формирования. Однако некоторые считают, что этот тип минерализации свидетельствует о вторичной мобилизации отложенных ранее металлов (Brimhall, 1980).

Минеральные комплексы гипогенных «площадных аргиллизитовых» изменений сложены кварцем, каолинитом, пирофиллитом, диаспором, алунином и иногда андалузитом (Meyer, Hemley, 1967). Такие аргиллизиты, типичные для HS

эпитермальных руд, генетически связаны с порфировым месторождением, но формируются в близповерхностной обстановке над «порфировым ядром». По мнению Р. Силлитое они могут продолжать развиваться вплоть до поздних стадий эволюции системы, накладываясь на метасоматиты других зон (Sillitoe, 1993).

Пропилитизация – наиболее распространенная фациальная разность измененных пород. В порфировых системах для нее характерен наиболее удаленный от центра системы ореол, радиус которого может достигать нескольких километров. Далее, по мере удаления от центра, пропилиты сменяются неизменными или регионально измененными породами (Hedenquist, Richards, 1998). Типичные минеральные компоненты пропилитов порфировых месторождений: эпидот, хлорит и кальцит.

1.5. Возраст порфировых месторождений

Медно-порфировые месторождения формировались на протяжении большей части истории Земли. Для них установлен возраст от архейского до практически современного (Singer et al., 2008; Sillitoe, 2010). Поскольку они обычно образуются в верхней коре (глубина менее 5–10 км) в тектонически неустойчивых обстановках, на границах сходящихся плит и подвержены эрозии (John et al., 2010), то в связи с этим более 90% известных месторождений являются кайнозойскими или мезозойскими (рис. 1.5).

Таким образом, для поисковой геологии наиболее приемлемым является вариант определения медно-порфирового типа месторождений, согласно которому эндогенное проявление может быть отнесено к медно-порфировому типу, если выявлены следующие признаки:

1. Приуроченность к вулканическим, вулканоплутоническим и вулканотектоническим структурам кольцевых и изометричных вулканоплутонических поясов.
2. Прожилково-вкрапленная, штокверковая сульфидная минерализация.
3. Ассоциируемость непосредственно с порфировыми интрузивными породами (штоки и дайки диоритовых порфиритов, гранодиорит-порфиров, гранит-порфиров, кварцевых порфиритов и кварцевых монзонит-порфиров) или размещение среди вмещающих пород близлежащих экзоконтактовых зон.
4. Проявленность диатрем и эксплозивных брекчий; свидетельствующих о вероятном вскипании рудоносных растворов.
5. Развитие оруденения в ореолах широко проявленных калиевых, кварц-серицит-хлоритовых и кварц-серицитовых метасоматитов и зональность размещения в

них минералов (от центра системы к периферии): кварц, биотит, калиевый полевой шпат → хлорит, серицит, кварц → серицит, кварц → кальцит, иллит, каолинит → хлорит, кальцит, эпидот и др.

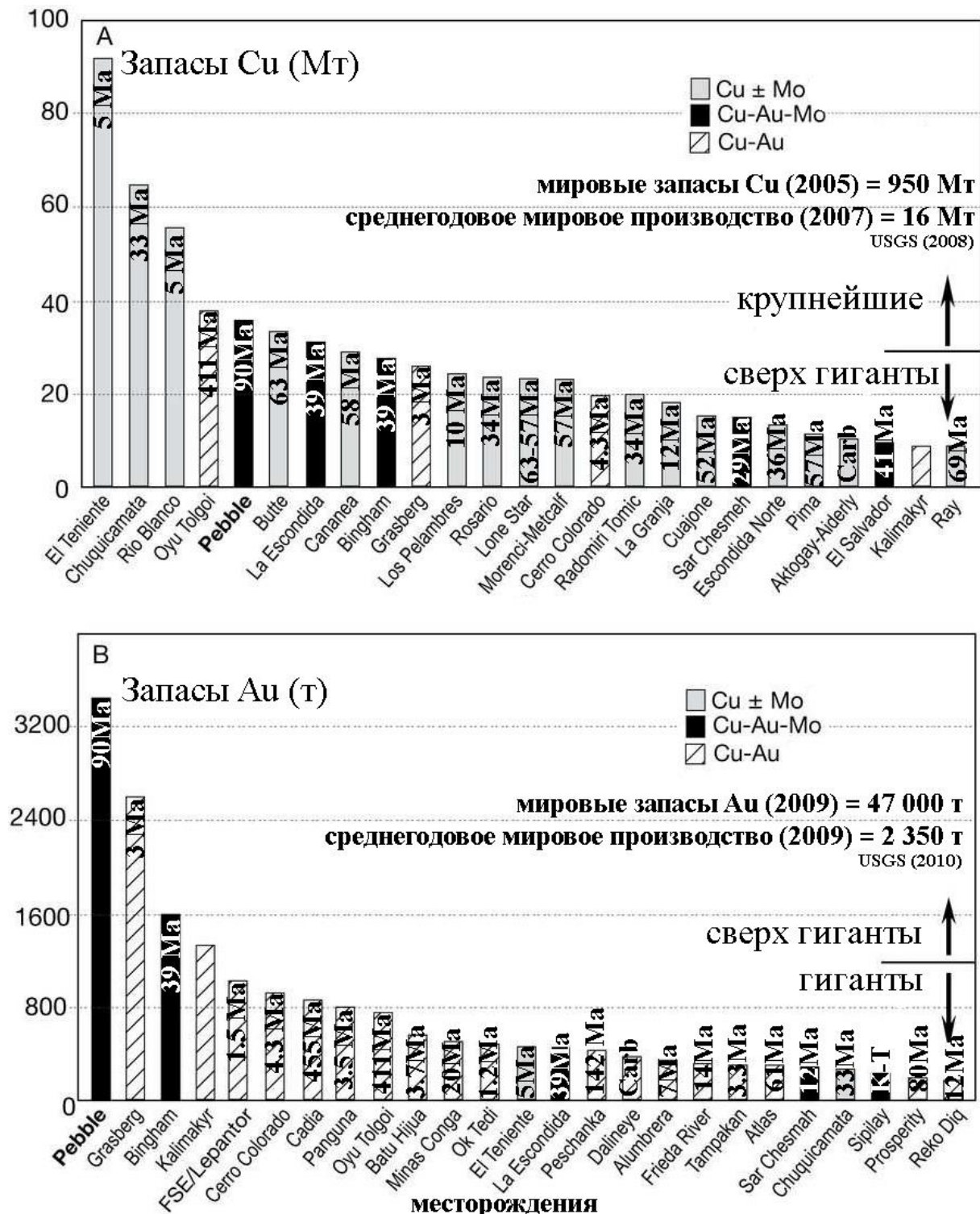


Рис. 1.5. Крупнейшие порфировые месторождения меди (вверху) и золота (внизу) (Kelley et al., 2013), их запасы (Harris et al., 2013) и возраст (Cooke et al., 2005).

6. Окислительная природа исходных магм (богатых магнетитом) и высокая концентрация солей в рудообразующих флюидах.

7. Устойчивый состав главных рудных минералов: пирит, магнетит, халькопирит, а в ряде месторождений: борнит, молибденит, самородное золото, халькозин.

8. Выдержанная геохимическая зональность оруденения (от центра системы к периферии): $\text{Cu} \pm \text{Mo} \pm \text{Au} \rightarrow \text{Zn, Pb} \rightarrow \text{Au, Ag}$.

9. Наличие богатых руд (Cu до 1–1.5 %) в зонах вторичного сульфидного обогащения, перекрывающих более бедные первичные руды (Cu около 0.2–0.8 %). Содержания молибдена в Mo- и Cu-Mo-порфировых месторождениях может быть от 0.07% до 0.3%. В Au- и Cu-Au-порфировых месторождениях содержание золота – 0.2 до 2 г/т.

10. Крупные запасы металлов на месторождениях (рис. 1.5), обеспечивающие добычу руды в большом объеме и по низкой себестоимости, а также возможность отработки месторождений открытым способом.

ГЛАВА 2. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ВОЗРАСТ ПОРОД МАЛМЫЖСКОГО ЗОЛОТО-МЕДНО-ПОРФИРОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

2.1. Географическое положение

Золото-медно-порфировое месторождение Малмыжское расположено в северо-восточной части Средне-Амурской депрессии на останцовых горных грядках – Малмыжских высотах, вытянутых в северо-восточном направлении на 25 км вдоль правого берега р. Амур. Месторождение локализовано в благоприятных экономических условиях, что обуславливается его расположением вблизи крупной водной артерии, железной и асфальтированной дорог Хабаровск – Комсомольск на Амуре (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Схема расположения Малмыжского месторождения.

2.2. История геологической изученности

Геологическая изученность района крайне слабая, хотя первые сведения о золотоносности относятся еще к концу прошлого века. Наиболее полная сводка о золотоносности района работ известна из архивных данных.

Первые сведения о месторождении мышьякового колчедана (на площади

Болоньских высот) имеются у Маака в его сочинении "Путешествие по Амуру", опубликованном в 1855 году. Позже, в 60-х годах XIX столетия его осмотрел горный инженер Лопатин, который указывает на длину жилы около 40 м при мощности от 10 до 50 см (Лопатин, 1897; Маак, 2007; Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.).

Сведения о золотоносности Болоньских высот имеются у Э.Э. Анерта (1928), в его работе "Богатства недр Дальнего Востока". Им приведены параметры жилы мышьякового колчедана и содержания мышьяка, железа и серы в рудах, высказано предположение о возможной золотоносности колчедана. Из этого месторождения был проанализирован инженером Подъяконовым серный колчедан, показавший содержание золота в 5 г/т (Анерт, 1928). Летом 1928 г. оно было обследовано Н.Н. Павловым, отметившим, что протяженность жилы составляет 180 м, мощность 3–12 см.

В 1931 году на этом месторождении выполнялись поисковые работы Г.П. Воляровичем, которым было пройдено 100 м³ канав и уже известная жила мышьякового колчедана прослежена по простиранию на 85 м и опробована бороздой (17 проб). Им была составлена геологическая карта района в масштабе 1 : 84 000. Месторождение изучалось как объект на мышьяковую руду (Волярович, 1931, ф.).

В результате выполненных Г.П. Воляровичем работ других жил в этом районе обнаружено не было. Результаты анализов бороздовых проб в его отчете не приведены и, как следует из объяснений в тексте, они были утеряны (Волярович, 1931, ф.; Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.).

По Малмыжским высотам наиболее полные данные об их золотоносности известны из архивных данных, собранных М.Н. Дурновым. Первые заявки на россыпное золото в этом районе были оформлены в 1894 г. купцом Любарским. В 1899 году на реке Альдабира без каких-либо данных разведки были поставлены добычные работы, в результате которых выяснилось, что среднее содержание золота на массу породы составляет от 0.5 до 1 г/м³. Мощность торфов равна 1.5–2.5 м, песков 0.5–1.0 м. Данные о размерах россыпи неизвестны. Отработка велась бессистемно. За год эксплуатации здесь было отработано 800 м³ песков и добыто 1640 г золота. По рекам Биха и Купчу шлиховым опробованием также было установлено золото, но содержание его неизвестно. В отношении золотоносности р. Яо какие-либо сведения отсутствуют (Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.).

С 1931 по 1951 гг сведений о проведении каких-либо работ на описываемой

территории нет. Поиски архивных материалов не дали положительных результатов.

В 1951–1952 гг. в среднем течении р. Амур Дальневосточным геофизическим трестом главного геологоразведочного управления Министерства металлургической промышленности СССР проводится аэромагнитная съемка (АМС) масштаба 1:200 000. Этой съёмкой в районе Малмыжской останцовой гряды была закартирована крупная магнитная аномалия, которая в 1952 г. была детализирована АМС масштаба 1:100 000 (Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.). Наземная заверка этой аномалии проводилась в 1954 г. (магнитная съемка масштаба 1:25000), однако материалы этих работ не сохранились.

Необходимость поиска архивов была вызвана тем, что при проведении поисковых работ Малмыжской партией (1974 г) на Болоньских высотах были обнаружены старые канавы и шурфы, пройденные, по-видимому, с целью поиска колчеданных жил. По самым грубым подсчетам для поисков колчеданных жил здесь было пройдено около 1600 м³ канав, более 600 погонных метров шурфов и две штольни общей длиной 56.0 м. Проходка выработок, вероятно, осуществлялась в одно время, в конце 30-х начале 40-х годов (Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.).

В 1955 г в районе проводились ревизионно-увязочные работы масштаба 1 : 500 000 под руководством Ю.М. Логинова и Б.Г. Венуса. Новых данных по полезным ископаемым района ими не получено. В отношении золотоносности они не дают каких-либо определенных указаний, хотя в двух шлихах, взятых на скульптурной террасе вблизи села Малмыж, установлены единичные знаки золота (Венус, 1957, ф.; Логинов, Венус, 1955, ф.).

В 1959–61 гг район Малмыжских высот был покрыт геологической и гидрогеологической съёмкой масштаба 1 : 500 000, выполненной Г.И. Харитонычевым и др. По их данным участки сложены осадочными отложениями барремского, аптского и альбского ярусов. Терригенные образования прорваны верхнемеловыми интрузивными и жильными породами среднего состава. Причем, на Малмыжских высотах Г.И. Харитонычевым выделены два крупных штока гранодиоритов (верховья р. Биха и водораздел рек Купчу – Яо). Новых данных по полезным ископаемым получено не было (Харитонычев и др., 1962, ф.).

Существенное значение для оценки района имели поисковые работы на россыпное золото Г.Е. Усанова и В.Я. Рябкова (1960–61 гг) (Рябков, Усанов, 1961, ф.; Усанов, 1960, ф.). Усановым Г.Е. было установлено повсеместное распространение

золота в аллювиальных отложениях – рек Альдабира, Биха, Купчу, Яо и наличие крупных зон окварцованных и сульфидизированных пород, содержащих золотую минерализацию. Кроме золота, в бассейнах рек Купчу и Яо были выявлены протяженные потоки меди и бария с содержанием до 0.1%, коренные источники сноса не установлены. Малмыжский участок был рекомендован Усановым Г.Е. как перспективный на обнаружение россыпей золота. В то же время он указывает, что геоморфологические особенности развития рельефа могут быть неблагоприятны для россыпеобразования (Усанов, 1960, ф.).

В 1961 г. В.Я. Рябковым, в соответствии с рекомендациями Усанова Г.Е., были выполнены геолого-поисковые работы масштаба 1 : 50 000, сопровождавшиеся шлиховым, донным и штучным опробованием с последующей детализацией выявленных золотоносных россыпей с помощью горных выработок, электропрофилирования и бурения скважин комплектом "Эмпайр". Этими работами в долине р. Альдабира разведана по категории C_1 россыпь золота с запасами 100 кг. Максимальные содержания золота по изученной россыпи в отдельных интервалах внутри пласта достигают 1326 мг/м^3 . Среднее содержание золота на массу для россыпи р. Альдабира составляет 87 мг/м^3 . По остальным рекам запасы золота не подсчитывались. В целом район был оценен как бесперспективный на россыпное золото (Рябков, Усанов, 1961, ф.).

В 1970–72 гг. О.И. Тухасом были проведены поисково-ревизионные работы на Малмыжских высотах с целью выявления коренных проявлений золота и источников его сноса в аллювий. Работы проводились с целью проверки заявки на рудное золото (по заявке Бельды, село Верхний Нерген) – было прислано две пробы кварц-сульфидной руды, содержащей по данным спектрального анализа: золота 0.3 г/т, серебра 0.0005%, мышьяка 0.5%, висмута 0.005%, свинца, меди, цинка 0.003%, олова 0.0003%. Заявка Бельды не подтвердилась (Колчина, Тухас, 1970, ф.).

Здесь, на площади 60 км^2 , было пройдено 54 погонных км поисковых маршрутов, отобрано 122 штучных, 6 шлиховых и 6 проб донных осадков. Тухасом О.И. было выделено 5 протяженных зон с золото-медной и свинцовой минерализацией. Зоны сложены вторичными кварцитами, среди которых О.И. Тухас выделяет монокварцевые, диаспоровые, алунитовые, серицитовые и каолин-серицит-гидрослюдисто-кварцевые разности. Наиболее интенсивное золотое оруденение О.И. Тухас связывает с кварцем,

образующим тонкопрожилковые залежи в пределах выделенных зон. Золото в кварце находится в свободном состоянии. Автор пришел к выводу, что золотосодержащая аллювия связана именно с этими зонами. По данным штучного опробования в 6 пробах пробирным анализом установлены повышенные содержания золота (от 1.4 до 4.2 г/т) (Колчина, Тухас, 1970, ф.; Чернявский, Шавкунов, 1977, ф.).

В 1970 г. по рекомендации Усанова Г.Е. Болонь-Оджальское месторождение мышьякового колчедана посетила группа туристов политехнического института, возглавляемая студентом 5 курса А.Н. Ананьиним. Из отвалов штольни № 1 ими было взято 6 штучных проб сульфидных (арсенопиритовых) руд. Пробирным анализом в одной из них установлено 36.0 г/т золота (Усанов, 1960, ф.; Чернявский, Шавкунов, 1977, ф.).

В этом же году на этом рудопроявлении по инициативе Г.Е. Усанова были проведены ревизионно-опробовательские работы отрядом по проверке заявок КТЭ ДВТГУ (Тухас О.Н.). Этими работами подтверждено, что известная жила имеет небольшие параметры (протяженность жилы 150 м, средняя мощность 0.11 м). В жиле установлены повышенные содержания мышьяка 3%, меди 3%, висмута 0.1% и золота до 0.3 г/т. Штучная проба, взятая из подобных пород восточнее жилы, показала содержание золота 54.4 г/т (Чернявский, Шавкунов, 1977, ф.). В связи с малыми параметрами жила мышьякового колчедана не представляла интерес как промышленный объект. Других жил в этом районе установлено не было (Усанов, 1960, ф.; Чернявский, Шавкунов, 1977, ф.).

На основании полученных данных площадь Болонь-Малмыжских высот была рекомендована для проведения детальных поисков масштаба 1:10 000 (Онихимовский, 1996.; Чернявский, Шавкунов, 1977, ф.). В 1974–1976 годах под руководством Чернявского В.С. и Шавкунова И.А. Малмыжской партией Комсомольской экспедиции ДВТГУ проводились поисковые работы на золото на участках Малмыжских и Болоньских высот, Хоми, Карги и Юбилейном. На Болоньских и Малмыжских высотах с целью их перспективной оценки на золото, проведены детальные поиски масштаба 1:10 000 на площади 40 км², в комплексе с литохимическим, шлиховым, донным и штучным опробованием и проходкой канав по золоторудным телам. Выделены две рудные формации: золото-кварцевая и золотосодержащих вторичных кварцитов. Продуктивной на золото из которых является первая. Установлено, что золото

отлагалось совместно с пиритом и арсенопиритом. Оруденение приурочено к крутозалегающим сводам и внутрiformационным срывам. На участке Малмыжских высот оконтурены поля вторичных кварцитов и доказана слабая золотоносность развитых в них кварцевых прожилково-сетчатых зон. Содержание Au в них не превышает 5.0 г/т. Чернявский В.С. и Шавкунов И.А. дали участку отрицательную оценку, но отметили, что возможно, выявление зон вторичного сульфидного обогащения. На участке Болонь ими найдены зоны золотой минерализации и выявлена перспективная Сикырская рудоносная структура. На ее северо-западном фланге установлены геофизические аномалии МПП и ВП и ряд литохимических проб с содержанием золота от 0,01 до 1 г/т. Канавами по сети 20×120 м оконтурено три пологопадающих рудных тела длиной в 135, 65 и 45 м при содержании металла 18.65; 11.87 и 3.27 г/т. Колебание содержаний золота от 1.8 до 102 г/т. С золотом установлено серебро до 219.1 г/т. Перспективные прогнозные запасы оценены в несколько тонн. Участку Болонь дается положительная оценка и он рекомендуется для проведения дальнейших поисково-оценочных работ с проходкой канав и бурением по заверке геофизических аномалий (Чернявский, Шавкунов, 1977, ф.).

В период с 1975 по 1979 гг. площадь была охвачена комплексной геолого-гидро-геологической съемкой масштаба 1:200 000. Эти работы в дальнейшем послужили основой для составления листов М-53-XXIII и М-53-XXIV Государственной геологической карты СССР, изданной в 1989 г. В процессе работы было выявлено золоторудное проявление в районе г. Биха (Кузьменко, 1989, ф.).

По результатам проведенных в конце 80-х гг XX века исследований по разбраковке геохимических аномалий в южной части Хабаровского края, Малмыжская площадь была признана перспективной в отношении выявления объектов медно-молибден-порфирового (золотоносного) формационного типа (Ловягин, 1991, ф.). Рекомендации В.А. Ловягина о необходимости более детального изучения Малмыжского рудного поля были поддержаны и авторами более поздних металлогенических обобщений (Головнева и др., 1999, ф.).

В 2006 г. ФГУП «Дальгеофизика» завершила работы по «Созданию комплекта Госгеолкарты-1000/3 листа М-53 (Хабаровск)» (авторы А.Ф.Васькин, В.А.Дымович и др.). Работы выполнялись ими по договору подряда с ФГУП «ВСЕГЕИ». В результате этих работ на площадь листа М-53 был подготовлен комплект различных карт

геологического содержания 3-го поколения, в том числе: геологическая, металлогеническая, полезных ископаемых и др. Также была проведена переоценка перспектив рудоносности территории (Петров и др., 2015). На Малмыжской площади авторами прогнозировалось выявление оруденения молибден-медно-порфировой золотосодержащей формации. Ресурсы площади оценивались: Au – 50 т, Cu – 300 тыс.т. (Васькин и др., 2006).

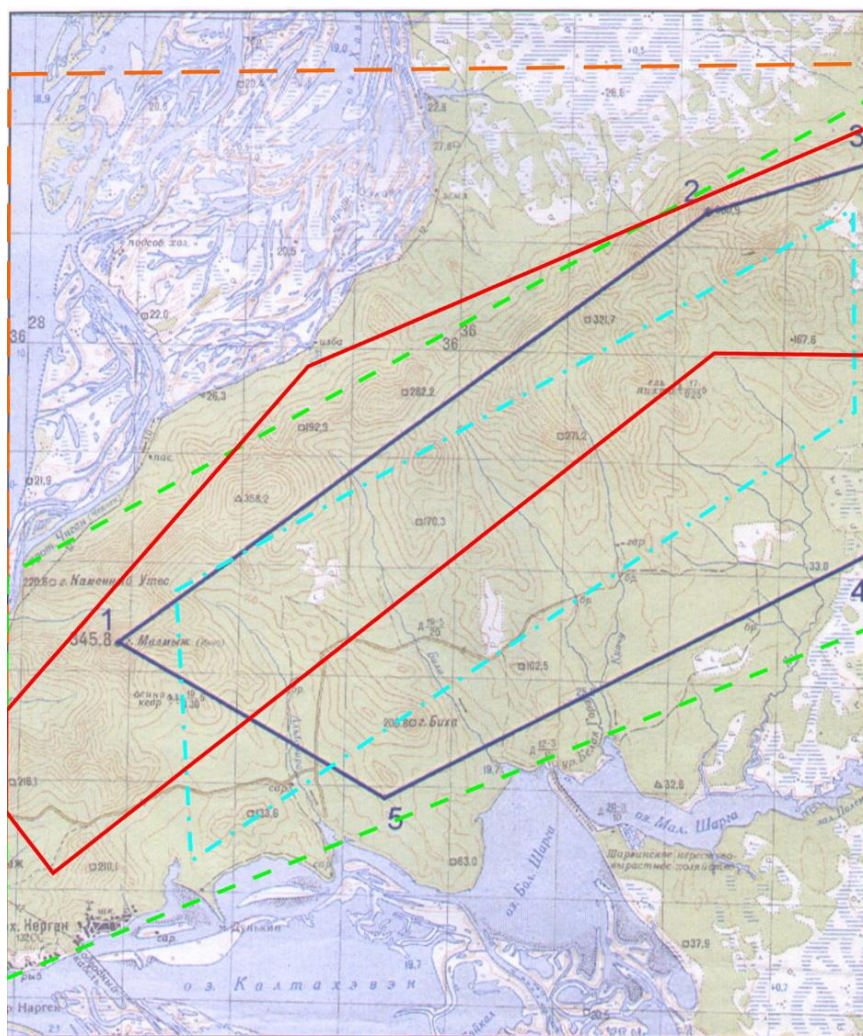
С конца 2006 года лицензию на проведение геолого-разведочных работ получила компания ООО «Амур Минералс» – совместное предприятие канадской компании Eurasian Minerals и крупнейшей в мире американской медно-золоторудной корпорации Freeport McMoRan (Читалин и др., 2013). В 2007–2015 годах работы на объекте включали геологическое картирование, геохимические поиски, магнитную съемку, целевое шнековое и картировочное бурение и 70.5 км алмазного бурения (211 скважин) по заверке выявленных аномалий и оценке рудоносности перспективных участков (рис. 2.2).

По результатам проведенных работ компанией ООО «Амур Минералс» на площади выявлено крупное золото-медно-порфировое месторождение – Малмыжское. Весной 2014 г. компания завершила оценочные работ на Малмыжской лицензионной площади. В процессе работ был проведен комплекс геолого-геохимических и геофизических исследований, пробурено 211 колонковых скважин общим объемом 70540 м, выполнен большой объем опробовательских и лабораторных работ.

В апреле 2015 г в ГКЗ Роснедра были утверждены запасы меди и золота по категориям $C_1 + C_2$ (протокол 4163-оп от 10.04.2015 г.): руды – 1.39 млрд. т; меди – 5.6 млн. т, при среднем содержании – 0.41%; золота – 298 т, при среднем содержании – 0.21 г/т. Из них балансовые запасы: руды – 1.26 млрд. т; меди – 5.2 млн. т, при среднем содержании – 0.41%; золота – 278 т, при среднем содержании – 0.22 г/т. По другим участкам месторождения, а также глубоким горизонтам участков Центральный, Равнина, Долина и Свобода проведена оценка прогнозных ресурсов меди и золота по категории P_1 , которые составили: руды – 1309.4 млн. т; меди – 4264.2 тыс. т, при среднем содержании – 0.326%; золота – 191.5 т, при среднем содержании – 0.146 г/т (Игнатьев и др., 2015, ф.).

По экономическим показателям месторождение было признано промышленно-значимым. В соответствии с законодательством РФ «О недрах», по количеству запасов

меди и золота Малмыжское месторождение признано участком недр Федерального значения.



УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

-  Ревизионно-увязочные работы масштаба 1:500 000
Логинов Ю.М., Венус Б.Г. (1955 г.)
-  Геолого-поисковые работы масштаба 1:50 000
Усанов Г.Е., Рябков В.Я. (1960-1961 гг.)
-  Поисково-ревизионные работы
Колчиной А.Д., Тухаса О.И. (1970-1972 гг.)
-  Площадь работ Малмыжской партии (1974-1976 гг.)
-  Площадь работ ООО "Амур Минералс" (с 2006 г.)

Рис. 2.2. Схема геологической изученности площади Малмыжского месторождения.

В октябре 2018 года АО «Русская медная компания» (РМК) завершила сделку по приобретению 100 % долей в ООО «Амур Минералс», которое является оператором месторождения Малмыжское. Согласно проекту, на Малмыжском месторождении

планируется построить ГОК мощностью 30 млн. т руды в год. Обеспеченность запасами составляет 37 лет. Ранее инвестиции в освоение Малмыжского месторождения оценивались в 1.5 млрд. долларов.

2.3. Краткая геологическая характеристика

Малмыжская порфировая система является частью Нижне-Амурского рудного кластера, обладающего потенциалом обнаружения крупных и гигантских месторождений, и приурочена к узлу пересечения региональных зон тектонической проницаемости. По ресурсному потенциалу Малмыжское месторождение сопоставимо с гигантскими золото-медно-порфировыми системами мирового класса, такими как Оюу Толгой (Монголия, Южная Гоби), Пеббл (США, Аляска) и др., запасы и ресурсы меди в которых составляют первые десятки миллионов тонн, золота – от сотен до первых тысяч тонн, молибдена – сотни тысяч тонн.

Как известно, аккреция и коллизия континентов, в результате которых формировались орогенные пояса, сопровождались крупными надвиговыми и сдвиговыми перемещениями. К числу таких сдвиговых структур относятся гигантские складки с крутопадающими шарнирами, установленные в пределах северной части Сихотэ-Алинского орогенного пояса. На правобережье р. Амур в нижнем ее течении намечается структурная петля, в ядре которой обнажены кремнисто-вулканогенно-терригенные комплексы пород хаотического строения, выделяемые в Самаркинский террейн юрской аккреционной призмы, а на крыльях – раннемеловые турбидиты, иногда с пачками островодужных базальтовых вулканитов, объединяемые в Журавлево-Амурский и Кемский террейны.

Малмыжское месторождение располагается в западной части раннемелового Журавлево-Амурского террейна – синсдвигового турбидитового бассейна, западнее Центрального Сихотэ-Алинского разлома (рис. 2.3 а). По разлому северо-западное крыло смещено на юг-юго-запад на расстояние около 150 км и прослеживается вдоль правобережья р. Амур на расстояние около 350 км вплоть до хребта Наданьхада-Алинь на северо-востоке Китая (Ханчук и др., 2004). На Западно-Сихотэ-Алинскую складчато-надвиговую зону, в пределах которой находится Журавлево-Амурский террейн, местами несогласно наложены верхнемеловые вулканиты тыловой, значительно эродированной части Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Фундамент и вулканиты

интродуцированы многочисленными телами диоритов и гранитоидов позднемелового возраста, размещение которых контролируют глубинные разломы (Сахно и др., 2011; Ханчук и др., 2004).

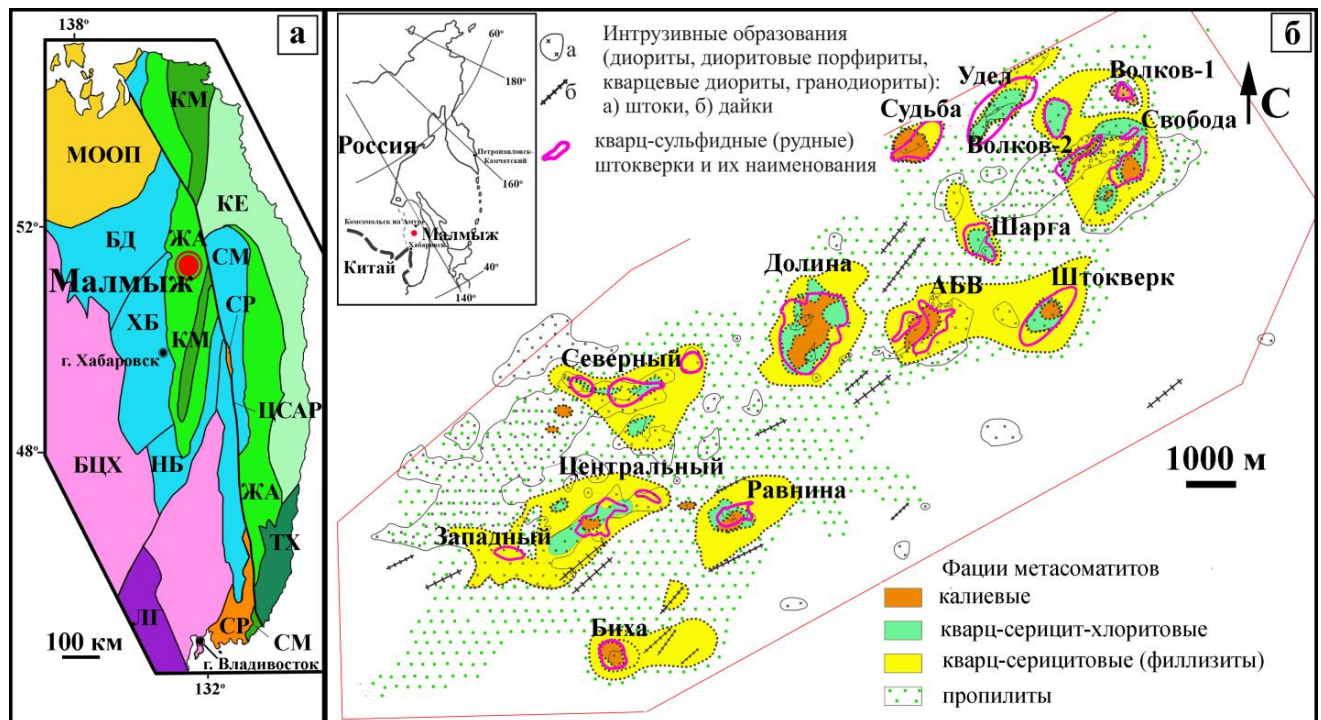


Рис. 2.3. а – Тектоническая схема Сихотэ-Алия с местом расположения Малмыжского месторождения (по Khanchuk, 2016; Ханчук, 2019); б – Схема геологического строения Малмыжского месторождения с рудными участками (по Е.К. Игнатьеву и др., 2015, ф., с дополнениями).

Условные обозначения: готерив-раннеальбская аккреционная призма (КМ – Киселевско-Маноминский) и островная дуга (КЕ – Кемский); раннемеловой турбидитовый бассейн (ЖА – Журавлёвско-Амурский); раннемеловая аккреционная призма (ТХ – Таухинский); юрская аккреционная призма (БД – Баджалский, НБ – Наданьхада-Бикинский, СМ – Самаркинский и ХБ – Хабаровский); коллаж террейнов неокомского орогенного пояса (МООП – Монголо-Охотский); триасовый орогенный пояс (ЛГ – Лаоелин-Гродековский); тектонические пластины палеозойского орогенного пояса на юрской аккреционной призме (СР – Сергеевский); раннепалеозойский орогенный пояс (БЦХ – Баджало-Цзямуси-Ханкайский); ЦСАР – Центральный Сихотэ-Алинский разлом.

В геологическом строении Малмыжского месторождения принимают участие осадочные терригенные отложения раннемелового возраста (Кузьменко и др., 1989; Васькин и др., 2009), прорванные интрузивными породами диорит-гранодиоритового состава (рис. 2.3 б). Рудовмещающие породы перекрыты четвертичными рыхлыми образованиями преимущественно аллювиального, озерно-аллювиального и пролювиального генезисов (Чернявский, Шавкунов, 1977, ф.).

Терригенные образования, слагающие Малмыжские высоты, отнесены к горнопротокской свите K_1gr (Васькин и др., 2009). Она с угловым несогласием налегает на отложения пионерской и пиванской свит, юрской хабаровской толщи и имеет

изменчивый литологический состав как по латерали, так и по вертикали. Повсюду в ней выделяется базальный горизонт (10–110 м, иногда до 350 м) разногалечных конгломератов, гравелитов, грубозернистых песчаников, иногда алевролитов с включениями гальки, которые постепенно сменяют друг друга, образуя невыдержанные по мощности (от 0.5 до 18 м) чередующиеся между собой слои (Васькин и др., 2009). Видимая мощность отложений в окрестностях озера Болонь достигает 2200 м. На основании находок остатков *Inoceramus anglicus* Wood в алевролитах береговых обнажений озера Болонь А.А. Капицей и Л.Д. Третьяковой определен апт-альбский возраст горнопротокской свиты (Кузьменко и др., 1989).

Интрузивные образования на Малмыжском рудном поле занимают до 20-25% его площади и относятся к Мяочанскому интрузивному комплексу (Васькин и др., 2009). На площади месторождения их расположение четко контролируется Малмыжской зоной разломов северо-восточного простирания. Морфология выходов интрузивных пород весьма разнообразна (Игнатъев и др., 2015, ф.): от крупных штокообразных массивов различной формы до мелких изометричных штоков и дайкоподобных трещинных тел (рис. 2.3 б). Во многом конфигурация магматических образований предопределяется тектоникой (Орлова, 1968; Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.).

Отмечается три фазы позднемеловой интрузивной деятельности (Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.):

1. диориты, кварцевые диориты, кварцевые диоритовые порфириты (рис. 2.4 а; рис. 2.5 а-г);
2. гранодиориты, гранодиорит-порфиры и гранит-порфиры;
3. третья фаза магматизма намечается условно; она представлена жильной серией пород среднего состава: дайки диоритовых и кварцсодержащих диоритовых порфиритов (рис. 2.4 в).

Гранодиориты и гранодиорит-порфиры широко распространены в междуречье рек Альдабира – Биха, где слагают интрузивные тела трещинного типа, иногда пространственно тесно ассоциирующие с выходами кварцевых диоритов ранней фазы магматизма. Мощность их 50–100 м, протяженность 500–700 м.

Для определения контуров интрузивных тел использовались данные магнитной съемки, поскольку природные условия проведения геологоразведочных работ не позволяли точно оконтурить их границы (плохая обнаженность, наличие мощного чехла

рыхлых четвертичных отложений). Магнитные свойства интрузивных пород Малмыжского рудного поля резко отличаются от вмещающих терригенных отложений. На картах и планах границы интрузивных тел в большинстве случаев соответствуют положительным магнитным аномалиям (Игнатьев и др., 2015, ф.).

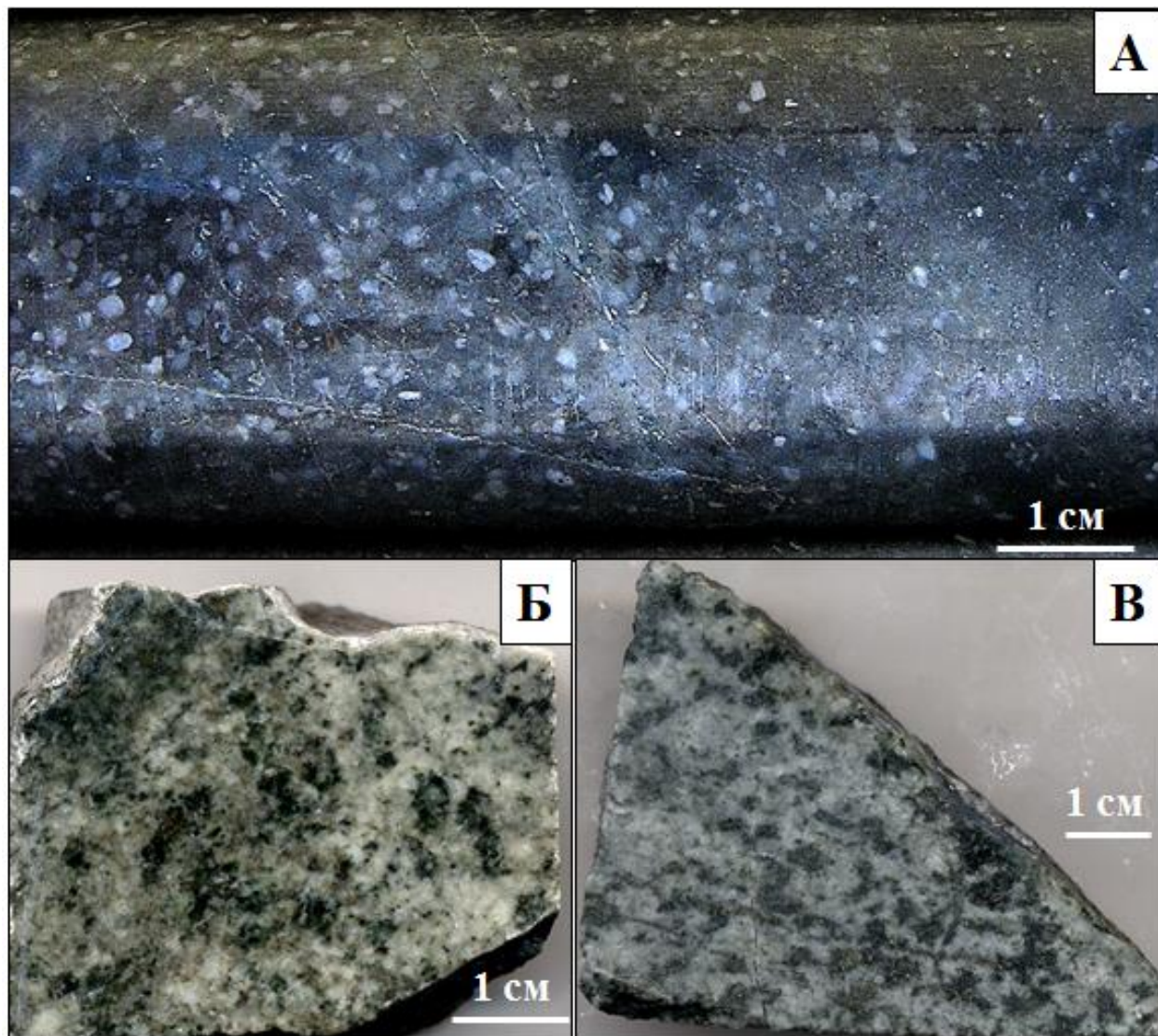


Рис. 2.4. Интрузивные породы: А. диоритовый порфирит первой фазы с бурыми пятнами вторичных минералов (глубина 185 м); Б. метасоматит по диоритам первой фазы, фенокристаллы роговой обманки замещены хлоритом, по основной массе развивается серицит и кварц (глубина 173 м); В. кварц-серицитовый метасоматит по диоритовым порфиритам третьей фазы, фенокристаллы темноцветных минералов замещены хлоритом и рудными минералами (глубина 577 м).

Интрузивные образования 1-й фазы имеют наибольшее распространение. Они слагают крупные массивы в западной и северо-восточной частях рудного поля: Боккинский (25 км²) и Свободненский (12 км²). Для первого более характерны кварцсодержащие разности пород. По периферии массивы сопровождаются мелкими штокообразными телами и дайками такого же состава. Штоки имеют округлую или неправильно овальную форму, площадью от первых сотен до 800 м². Протяженность

даек до 2100 м, а их мощность изменяется от первых десятков сантиметров до 200. Образования 2-й фазы развиты преимущественно вблизи осевой части Малмыжской зоны разломов. Они тесно ассоциируют с магматическими породами 1-й фазы, слагая достаточно крупные штокообразные тела, а также дайки и мелкие штоки неправильной формы, вытянутые в северо-восточном направлении. К образованиям 2-й фазы отнесены и магматогенно-гидротермальные (возможно, фреатические) брекчии (Игнатьев и др., 2015, ф.).

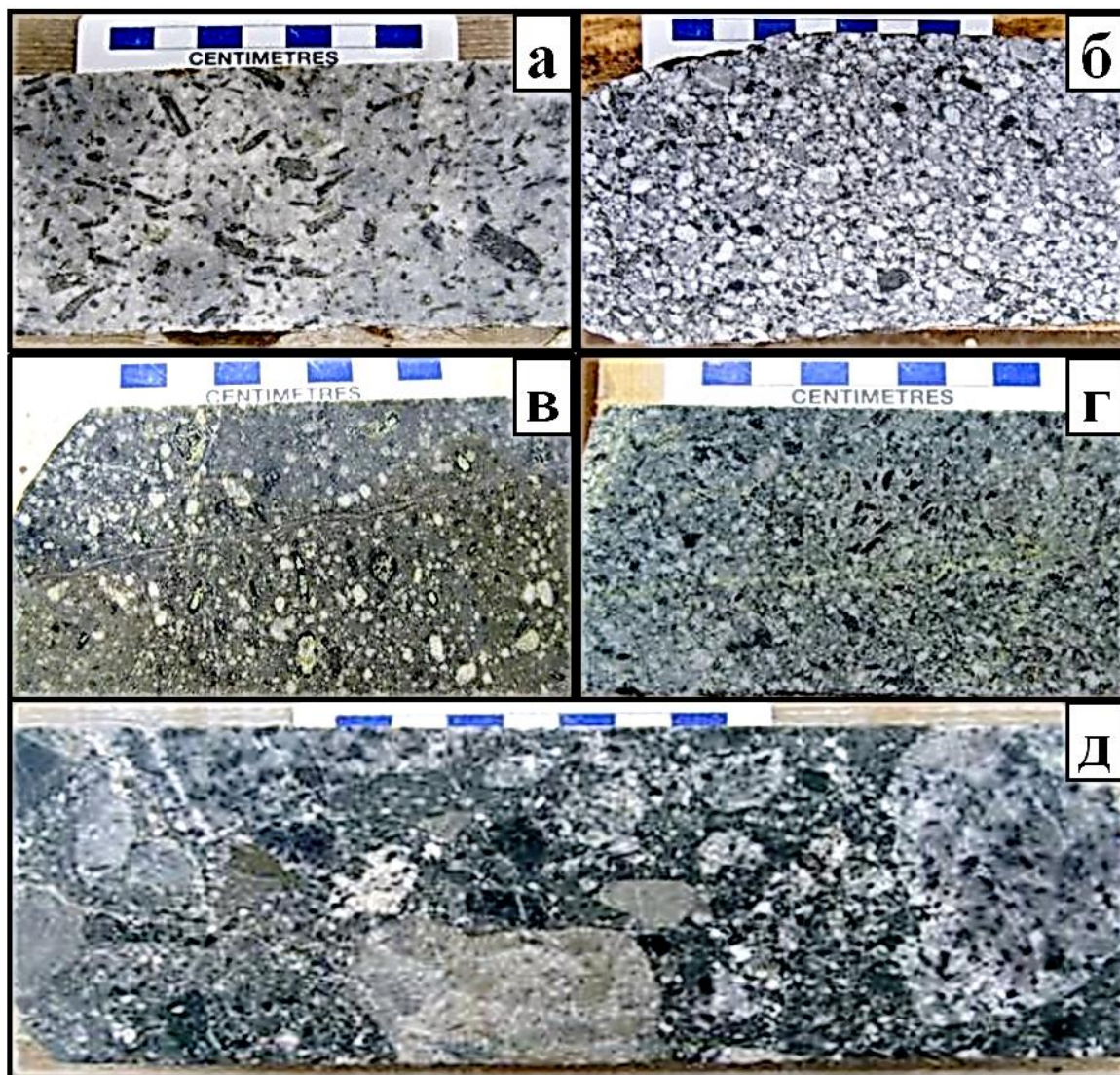


Рис. 2.5. Интрузивные породы Малмыжского месторождения: кварцевый диоритовый порфирит с крупными фенокристаллами роговой обманки (а); диоритовый порфирит с фенокристаллами роговой обманки, плагиоклаза и кварца (б); кварцевый диоритовый порфирит с фенокристаллами роговой обманки и плагиоклаза (в); ороговикованный кварцевый диоритовый порфирит (г); фреатомагматическая брекчия с хлоритовыми метасоматическими, а также с менее проявленными биотитовыми, кальцитовыми и магнетитовыми преобразованиями (д).

Брекчии слагают два крупных тела на участке Свобода (рис. 2.3 б; 2.5 д), и реже встречаются на других участках в форме небольших трещинных тел. Контакты этих

брекчий с образованиями 1-й фазы четкие рвушие и зачастую сопровождаются широкими ореолами тектонических брекчий.



Рис. 2.6. Кварцсодержащий диоритовый порфирит с крупными фенокристаллами роговой обманки (глубина 260 м).

Интрузивные образования 3-й фазы встречаются редко и представлены обычно дайками, небольшими штоками диоритовых порфиритов и кварцсодержащих диоритовых порфиритов (рис. 2.4 в, 2.6). Мощность даек от 1 до 15 м, редко до 20 м. Протяженность их незначительная (100–300 м) и лишь в единичных случаях отмечается до 1000 м. На Боккинском массиве такие дайки контролируются нарушениями северо-западного простирания.

Контактовый метаморфизм наиболее проявлен вблизи интрузивных массивов 1-й фазы. Непосредственно вдоль контактов массивов осадочные породы превращены в кварц-биотит-(хлорит)-полевошпатовые роговики (рис. 2.7), в виде зон мощностью до первых десятков метров. Контактные роговики постепенно сменяются ороговикованными разностями. Ширина ореолов ороговикования достигает первых сотен метров. На Центральном участке ороговикованию подвергнуты преимущественно песчаники и аргиллиты на контактах с интрузивными разностями.

Контактные роговики имеют микрогранолепидобластовую структуру и состоят из микроскопических (размером 0.02 мм) кристаллобластовых зерен полевых шпатов и кварца, а также пластинок и чешуек биотита до 0.8 мм (Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.). В породе часто присутствуют мелкие зерна пирита и магнетита. Ороговикование проявляется в развитии по цементу мелкозернистого замутненного кварца и чешуйчатого биотита. Иногда роговики приобретают пятнистый облик за счет неравномерного распределения чешуек биотита. Среди полевых шпатов часто отмечаются калиевый полевой шпат и альбит. В ороговикованных породах хорошо просматриваются первичные реликтовые структуры.

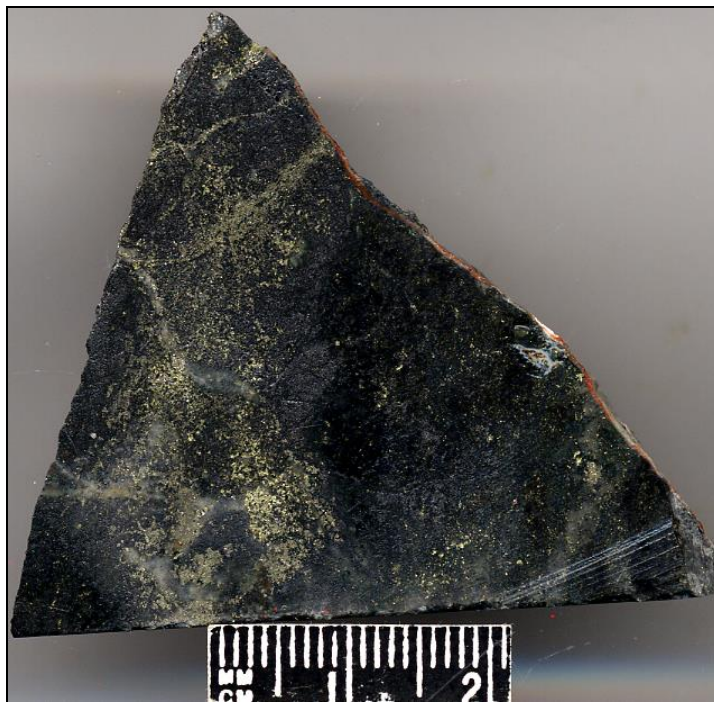


Рис. 2.7. Ороговикованный песчаник с кварц-сульфидными прожилками и вкрапленностью сульфидов (пирит-халькопирит).

Разрывная тектоника широко проявлена на рудном поле и представлена разломами северо-восточного, субмеридионального, северо-западного и субширотного направлений.

Нарушения северо-восточной ориентировки являются наиболее распространёнными. Они образуют зону шириной до 4 км, протягивающуюся с юго-запада на северо-восток через все рудное поле (Малмыжская зона разломов), контролируют размещение интрузивных тел, а также полей измененных пород и наложенную рудную минерализацию (Чернявкий, Шавкунов, 1977, ф.).

Субмеридиональные и северо-западные нарушения большей частью приурочены к долинам рек и ручьев. Формирование их, вероятно, связано с инверсионной стадией развития района, сопровождавшейся внедрением интрузий диоритового состава и перестройкой плана деформации с приоткрыванием соответствующих трещин. В отдельных случаях последние ограничивают (рассекают) интрузивные образования первой и второй фаз и контролируют размещение даек гранодиоритов, диоритовых порфиритов второй и третьей фаз, а также кварцевых жил.

Субширотные разрывы развиты крайне ограниченно. Вместе с тем они определяют ориентировку структурных элементов кровли Боккинского интрузивного массива – его валообразных выступов кровли, цепочек мелких штоков, вытянутых в субширотном направлении.

Пересечения протяженных продольных (северо-восточных) и поперечных (северо-западных) разрывных нарушений, их неоднократные возобновления обусловили формирование ослабленных участков, которые стали центрами как максимального проявления интрузий, так и постмагматических гидротермально-метасоматических процессов (Игнатъев и др., 2015, ф.).

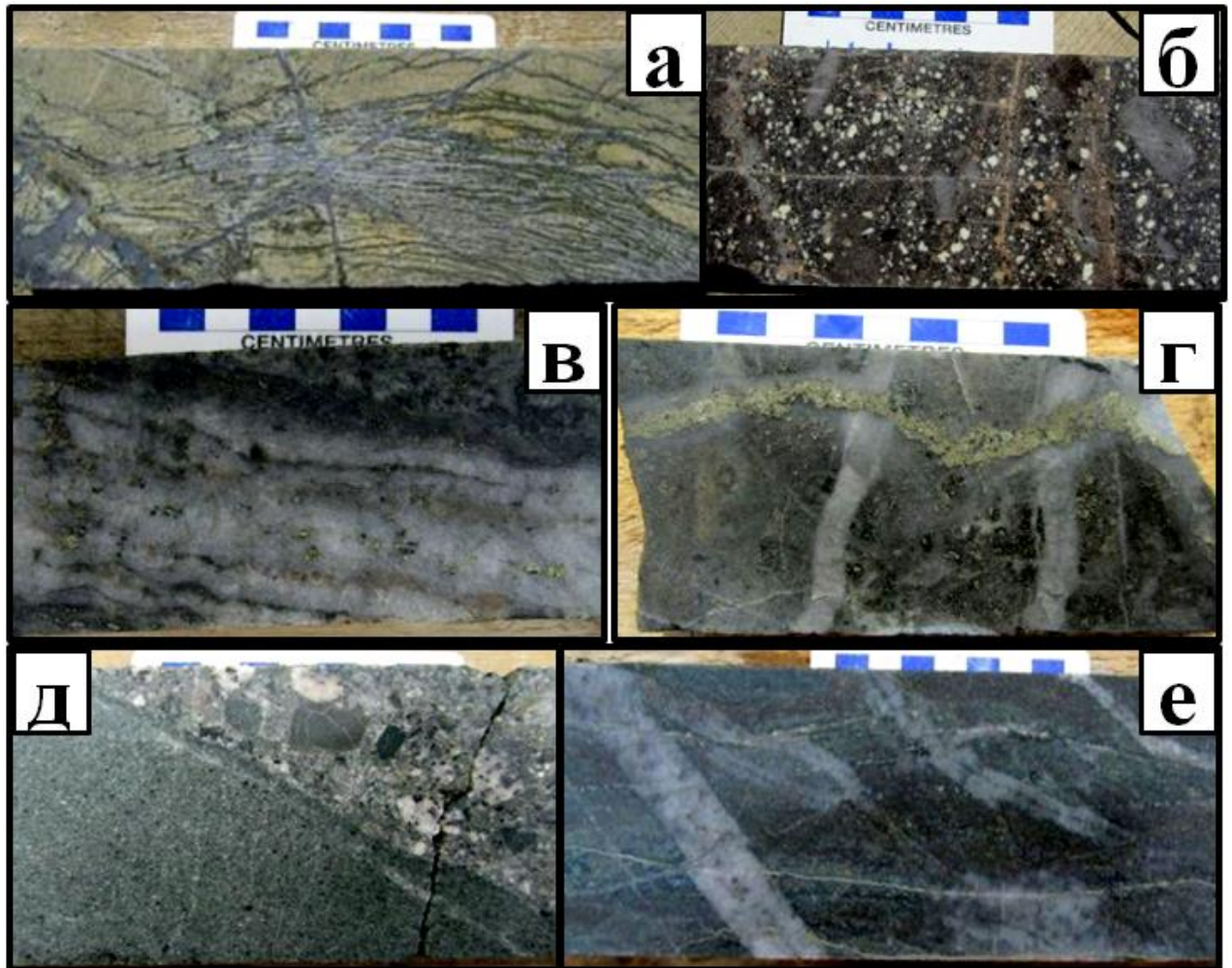


Рис. 2.8. Примеры рудных метасоматитов: кварц-серицит-иллитовые роговики с мелкими кварцевыми прожилками, содержащими халькопирит и редко борнит, участок Долина (а); магматическая брекчия полевошпатовых диоритовых порфиров с биотитовыми роговиками (интенсивные калиевые изменения с метасоматическим биотитом и калиевым полевым шпатом; встречаются обломки кварцевой жилы «А»-типа), участок Долина (б); полосчатая кварц-магнетит-сульфидная жила с хлоритовым ореолом, участок Центральный (в); средне-кристаллические полевошпатовые порфиры с биотитовыми метасоматическими изменениями с ранними крупно-кристаллическими кварцевыми жилами, пересеченными поздними пирит-халькопирит-кварцевыми прожилками, участок Центральный (г); дайка мелко-обломочных брекчий среди полимиктовой брекчии, участок Свобода (д); диоритовый порфирит с калиевыми и хлоритовыми вторичными изменениями, пересеченный ранними кварц-сульфидно-магнетитовыми прожилками и поздними пирит-халькопиритовыми прожилками, участок Свобода (е).

Порфировые центры представлены небольшими штоками прорывающими меловые осадочные отложения, либо апикальными частями более крупных штоков кварцевых диоритовых порфиров, отходящих от предполагаемого на глубине

материнского интрузива. Вокруг центров размещены обширные поля метасоматически измененных пород, затрагивая как непосредственно сами штоки, так и распространяясь во вмещающие осадочные породы (рис. 2.3 б). Наиболее распространенные на месторождении (рис. 2.8): калиевые, кварц-серицит-хлоритовые, кварц-серицитовые и пропилитовые метасоматиты.

Золотомедное оруденение пространственно сопряжено с порфировыми штоками и представлено в виде наложенных на метасоматиты минерализованных штокверков двух основных типов: магнетит-сульфидного (существенно медного) и кварц-сульфидного (золотомедного).

На современном этапе изучения Малмыжской золото-медно-порфировой системы, она рассматривается как единое крупное месторождение в котором выделяются участки с рудной минерализацией различной интенсивности (Игнатьев и др., 2015). Размеры участков от 0.2 км² до 4 км². Площади рудных штокверков: от первых сотен м² до 1.8 км².

На месторождении выделено 4 крупных (Центральный, Равнина, Долина и Свобода) и 10 небольших рудных участков (Северный, Западный, Биха, АБВ, Судьба, Удел, Шарга, Штокверк, Волков-1 и Волков-2), расположенных по периферии первых, либо заполняющих пространство между ними (рис. 2.3 б). Изученность крупных участков соответствует оценочной стадии, других – более мелких участков – поисковой и лишь, частично, оценочной стадии (Игнатьев и др., 2015, ф.).

Участок Центральный расположен в западной части рудного поля, в междуречье верховьев рек Альдабира и Биха (площадь ~3.3 км², пробурено 33 скважины, протяженностью 11 631.7 м).

В геологическом отношении участок локализован в южной части Боккинского штока, прорывающего песчаники и алевролиты горнопротокской свиты. Кварцевые диоритовые порфириды и кварцевые диориты слагают южный выступ кровли Боккинского массива, вытянутый в северо-восточном направлении через весь участок, при ширине 480–650 м и характеризующийся достаточно крутым (60–70°) падением на северо-запад. Основные метасоматические изменения пород в пределах участка представлены калиевым, кварц-серицит-хлоритовым, филлизитами и пропилитами.

Участок Равнина расположен в 3 км к востоку от участка Центральный и занимает водораздельную часть рек Биха – Правый Купчу (площадь участка 1.4 км², пробурено 18 скважин, общей длиной 5 412.1).

В геологическом отношении участок сложен песчаниками и алевролитами горнопротокской свиты, прорванными штоком кварцевых диоритовых порфиритов. На поверхности шток представлен двумя небольшими выходами, между которыми установлен провес кровли штока, глубиной до 240 м. В пределах провеса осадочные породы ороговикованы и претерпели интенсивные метасоматические изменения. Шток характеризуется сложной морфологией, и представляет трубообразное тело размером 700х400 м, падающее на северо-запад под углом 60–80°, с глубоким провесом кровли в центральной части и сопровождается многочисленными дайками и апофизами (Игнатьев и др., 2015, ф.).

Породы на участке изменены до полнопроявленных кварцевых, калиевых (калиевый полевой шпат-биотитовых), кварц-хлорит-серицитовых и кварц-серицитовых (филлизитов) метасоматитов, на которые наложены кварцевые, кварц-сульфидные и кварц-магнетит-сульфидные штокверки.

Участок Долина расположен в центральной части рудного поля, в верховьях реки Купчу. Площадь – 3.6 км² (пробурено 53 скважины, протяженностью – 20 661 м).

В геологическом отношении участок сложен ороговикованными песчаниками и алевролитами горнопротокской свиты, прорванными штоком кварцевых диоритовых порфиритов. В своей верхней части, шток «разветвляется» на многочисленные апофизы (мощностью 5–60 м) с падением их на северо-запад. На поверхности участка шток представлен тремя изолированными выходами изометричной формы размером от 150х180 м до 250х500 м. В центральной части участка интрузивные и осадочные породы изменены до полнопроявленных калиевых (биотит-калиево-полевошпатовых), кварц-хлорит-серицитовых, кварц-серицитовых и пропилитовых метасоматитов.

Участок Свобода расположен в северо-восточной части рудного поля, в верховьях ручьев Дальний и Глубокий (площадь – 4.5 км², пробурено 62 скважины, протяженностью 23 211 м).

В геологическом отношении участок приурочен к Свободненскому интрузивному массиву, прорывающему терригенные отложения горнопротокской свиты. В юго-западном направлении массив разделяется на две расходящиеся ветви: северную и

южную. Падение обеих ветвей на северо-запад ($60-80^\circ$). В строении массива выделяются две фазы: ранняя и поздняя. Образования ранней фазы развиты более широко и составляют южную ветвь массива, а также центральную и северо-восточную части северной ветви. По составу – это кварц-роговообманковые диоритовые порфириты и порфировидные диориты. Образования второй фазы представлены телами магматогенно-гидротермальных брекчий сложного строения и штоками гранодиорит-порфиров. Обе фазы являются рудоносными. Метасоматиты представлены существенно кварцевым, калиевым, кварц-серицит-хлоритовым и кварц-серицитовым типами.

2.4. $U-Pb$ и $^{40}Ar/^{39}Ar$ определения возраста Малмыжского месторождения

Ранее изотопное датирование пород Малмыжского месторождения не проводилось, а его возраст предполагался на основании геологических наблюдений. Отсутствие надёжных датировок побудили нас к проведению изотопно-геохимических исследований, результаты которых представлены в настоящей работе.

$U-Pb$ датирование Малмыжского месторождения по цирконам было проведено для: штоков кварцевых диоритовых порфиритов (участки Центральный и Свобода), даек гранодиорит-порфиров (участок Долина; рис. 2.9); $^{40}Ar/^{39}Ar$ датирование метасоматитов по калиевому полевоому шпату (участок Долина; рис. 3.2 н).

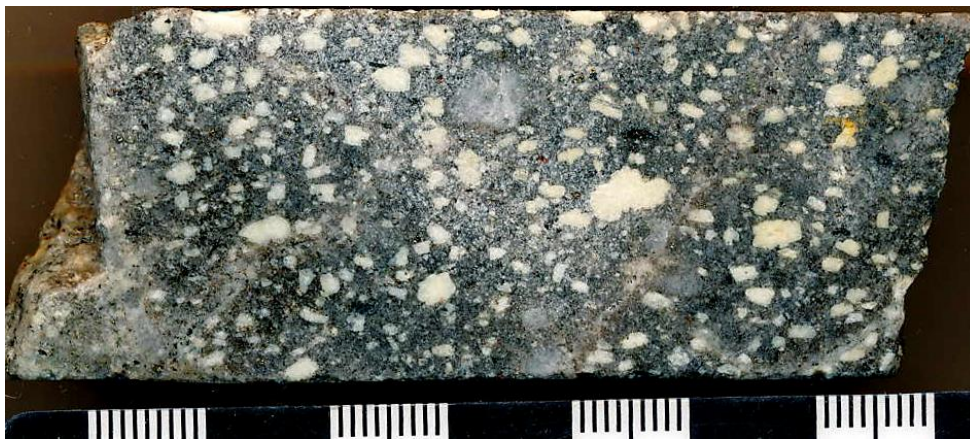


Рис. 2.9. Кварцевые диоритовые порфириты участка Долина (образец MD119-52).

Пробы были отобраны в наиболее представительных интервалах керна скважин из пород, непосредственно связанных с рудоносными интрузиями и метасоматитов рудной стадии. Точки отбора проб для $U-Pb$ датирования цирконов и $^{40}Ar/^{39}Ar$ датирования калиевого полевого шпата обозначены на планах и разрезах участков: Свобода (рис. 2.10), Центральный (рис. 2.11) и Долина (рис. 2.12, 2.13).

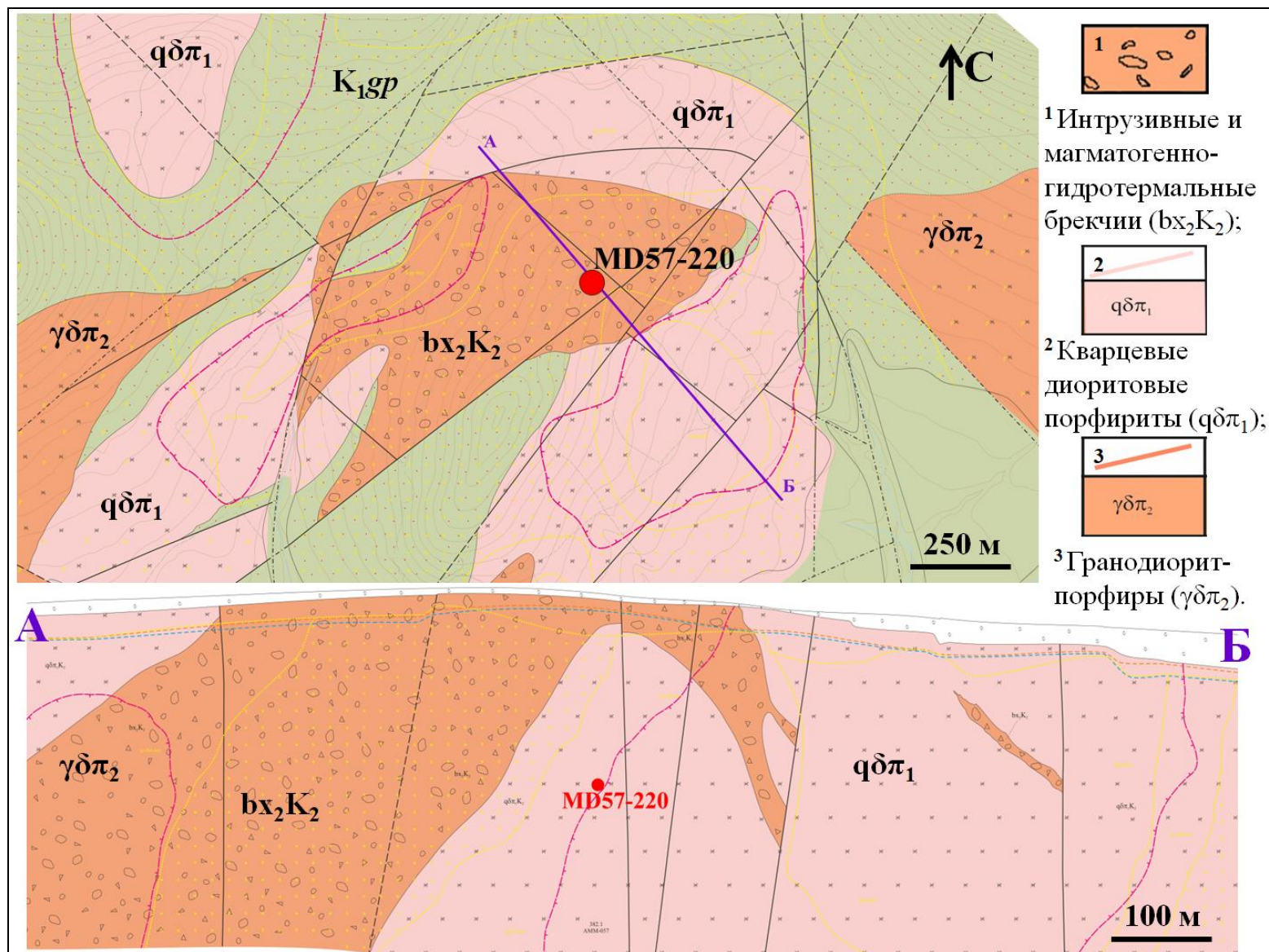


Рис. 2.10. Схема геологического строения участка Свобода и геологический разрез по линии А-Б с точкой отбора пробы MD57-220. Примечание: красной линией обозначены контуры рудных участков.

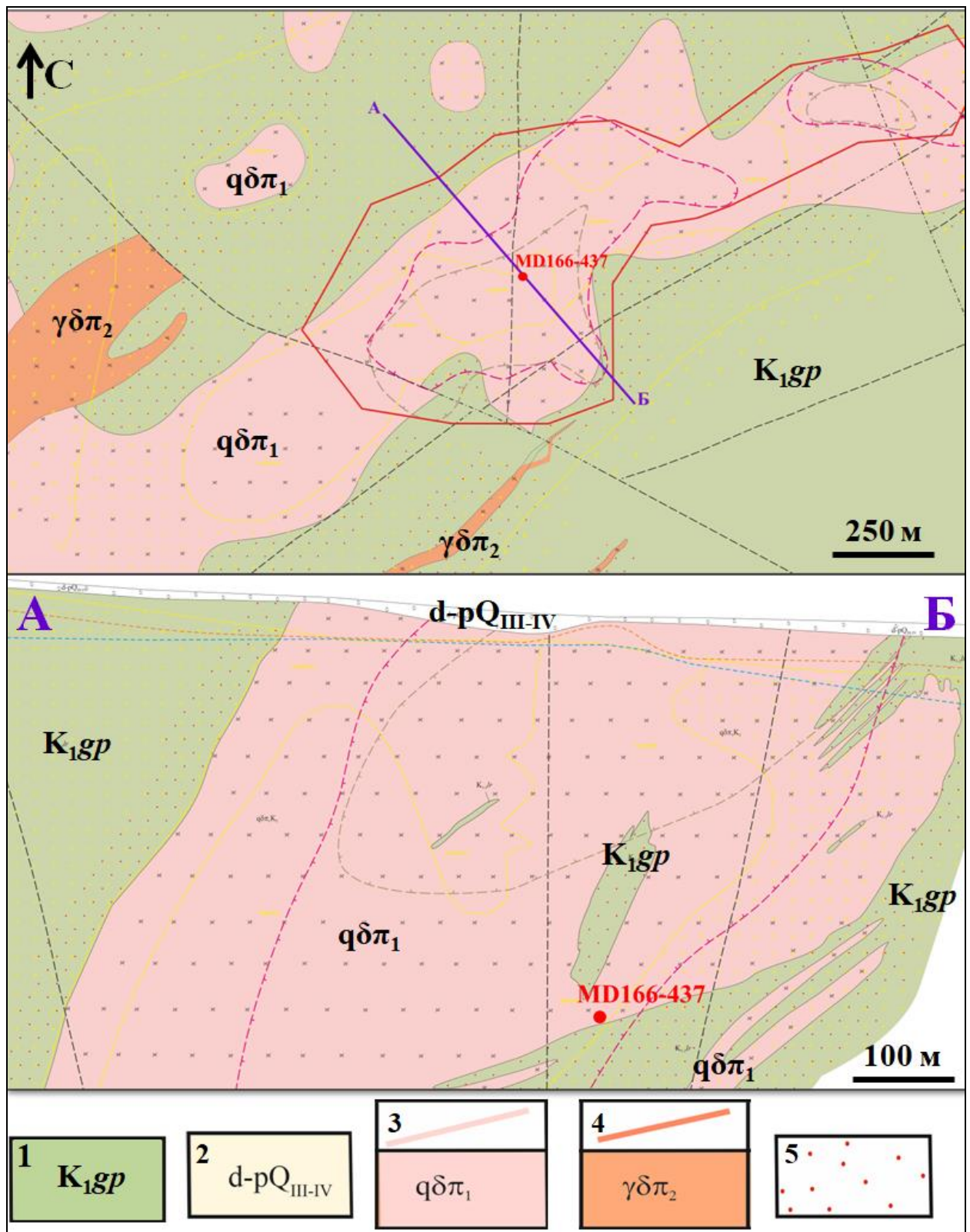


Рис. 2.11. Схема геологического строения участка Центральный (сверху), геологический разрез по линии А-Б (снизу) с точкой отбора пробы MD166-437.

Условные обозначения: 1 – горнопротокская свита: песчаники, алевролиты, гравелиты, туффиты; 2 – делювиально-пролювиальные отложения (песчаные глины, супеси, суглинки, щебень, галька); 3 – кварцевые диоритовые порфиры ($q\delta\pi_1$); 4 – гранодиорит-порфиры ($\gamma\delta\pi_2$); 5 – роговики; красной пунктирной линией обозначены контуры рудных участков.

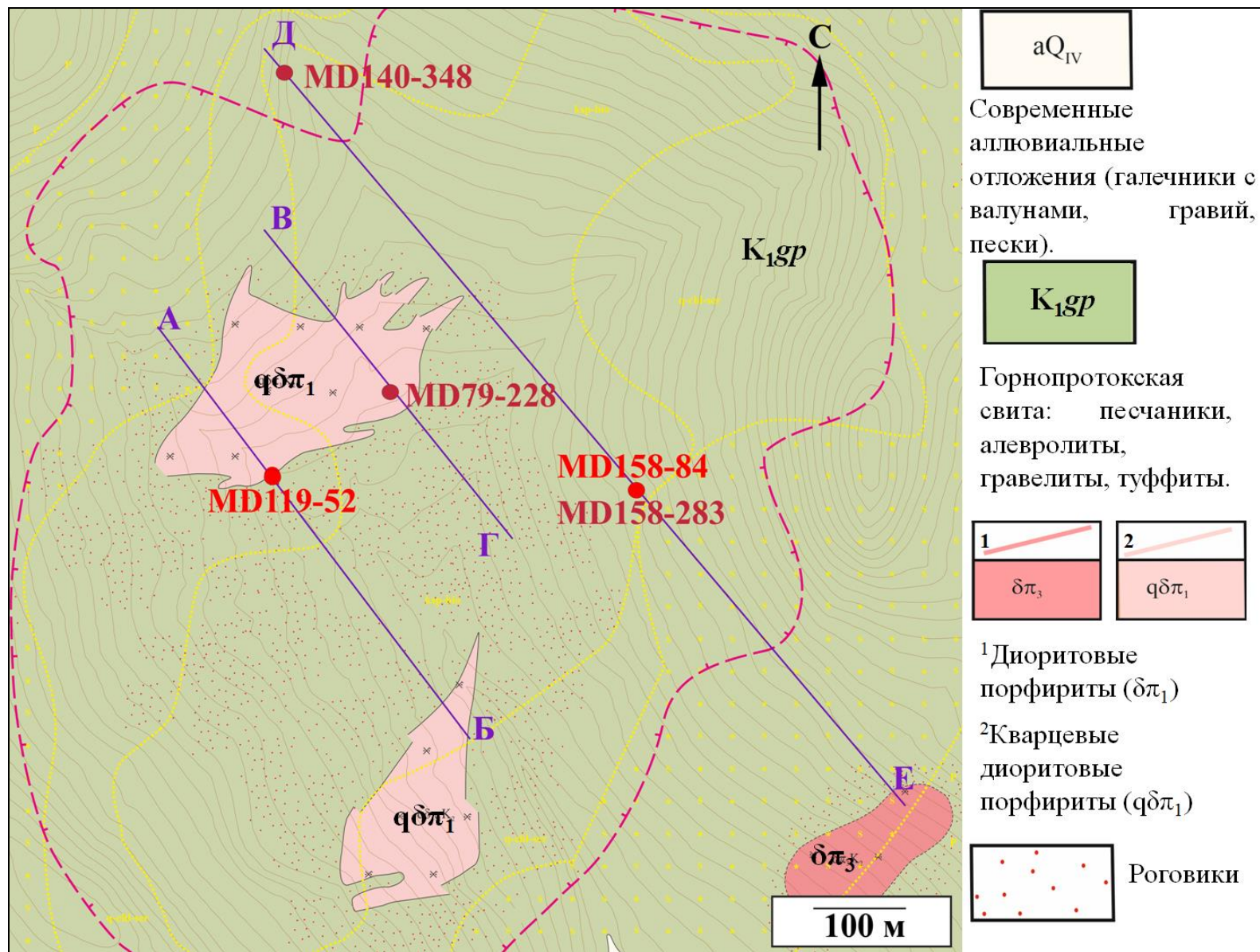


Рис. 2.12. Схема геологического строения участка Долина с точками отбора проб MD140-348, MD119-52, MD79-228, MD 158-84, MD 158-283. Примечание: красной пунктирной линией обозначены контуры рудных участков.

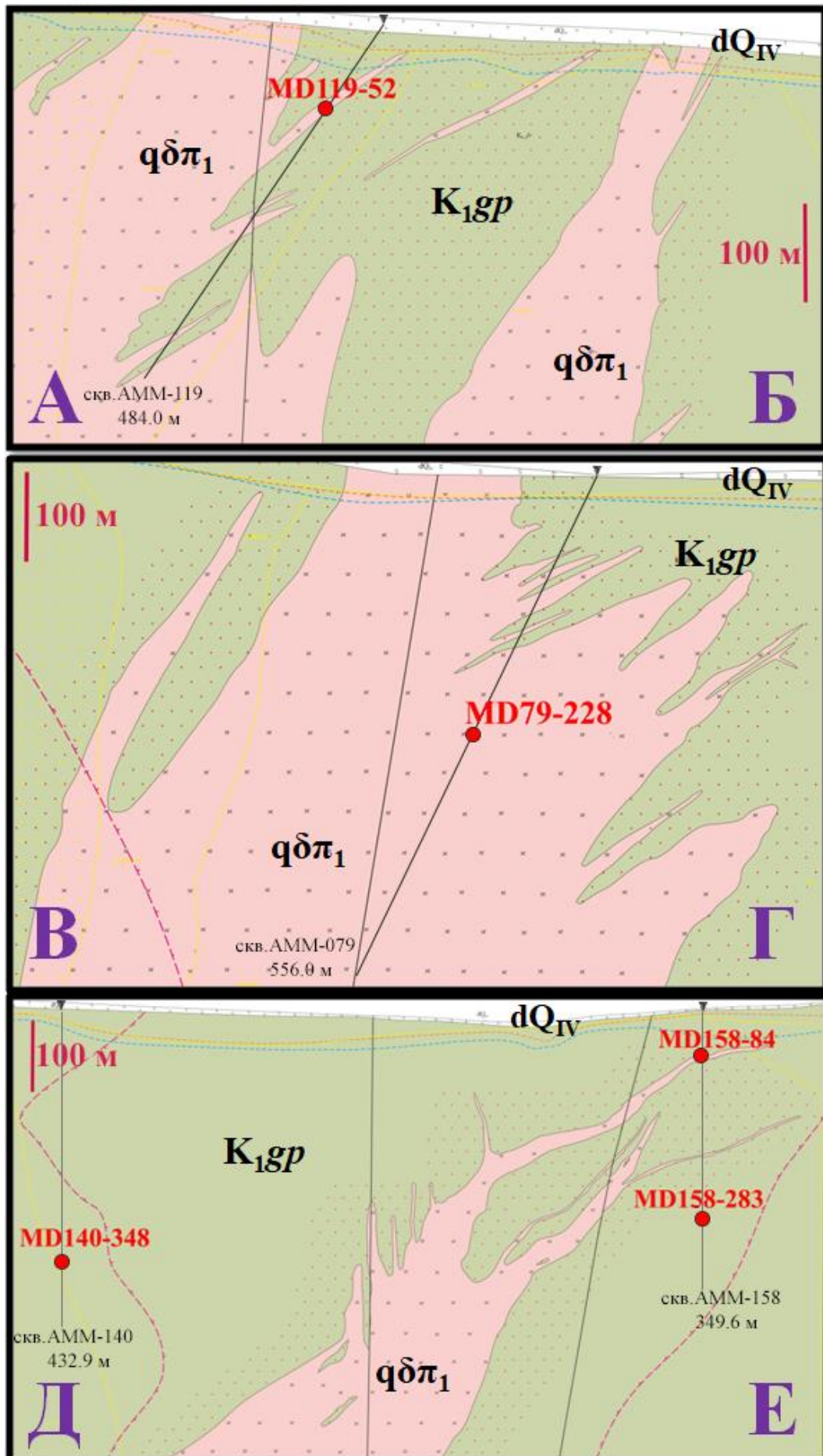


Рис. 2.13. Геологические разрезы по линиям А-Б, В-Г и Д-Е (см. рис. 2.12), участок Долина.

Цирконы из исследуемых интрузивных тел по морфологии и окраске преимущественно однотипны и схожи между собой (рис. 2.14). Доминируют хорошо ограненные, идиоморфные прозрачные желто-коричневые кристаллы короткопризматического, и, реже, игольчатого габитуса. Католюминесцентные изображения кристаллов циркона из гранитоидов Малмыжского месторождения показывают наличие в них тонкой ритмичной зональности, параллельной граням, характерной для цирконов магматического генезиса. Это подтверждение магматической природы циркона доказывает тождество полученных результатов времени внедрения (и кристаллизации) расплавов.

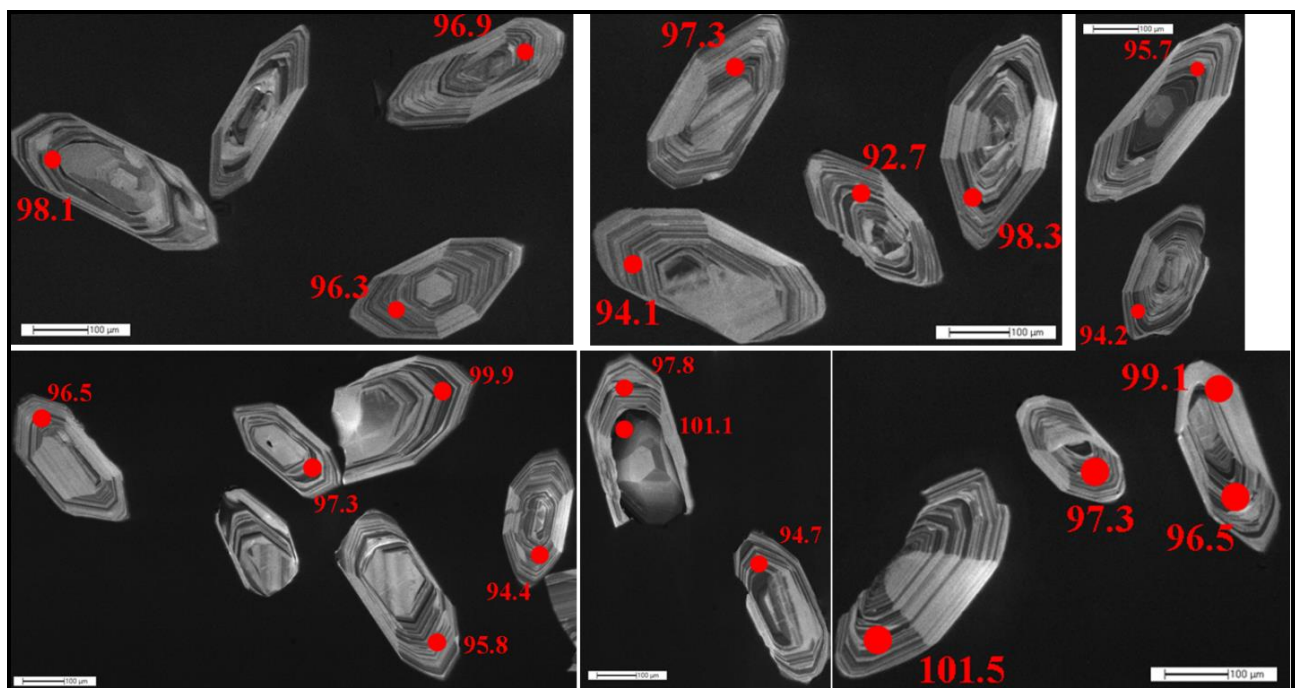


Рис. 2.14. Католюминесцентные изображения кристаллов циркона из даек гранодиорит-порфиров участка Долина с U-Pb SHRIMP датировками.

Журавлево-Амурский террейн, к которому приурочено Малмыжское месторождение, сложен переслаивающимися толщами песчаников, алевролитов и турбидитов общей мощностью более 12 км. В работе Голозубова В.В. отмечается, что в составе Журавлево-Амурского террейна доминируют продукты разрушения континентальной коры (Голозубов и др., 2011). Это подтверждается обнаружением нами более древних цирконов на Центральном участке месторождения, вероятно захваченных из осадочных пород диоритовым расплавом (рис. 2.11). Возраста этих цирконов приведены на рисунке 2.15 и в таблице 2.4: ранняя эпоха мелового периода (128.5 ± 2.1 млн лет); ранняя и средняя эпоха юрского (167–172 млн лет и 197 млн лет), ранняя эпоха

триасового и пермского времени (245–287 млн лет) и даже раннего карбона (344 млн лет).

Возраст штока кварцевых диоритовых порфиров участка Свобода (11 анализов) составляет 99 ± 2 млн лет (рис. 2.16, табл. 2.2). На участке Долина проанализированы две пробы из даек гранодиорит-порфирового состава. Величина их изотопного возраста рассчитана по десяти зернам циркона из каждой пробы и составляет – 96 ± 2 млн лет (рис. 2.17, 2.18; табл. 2.1, 2.3).

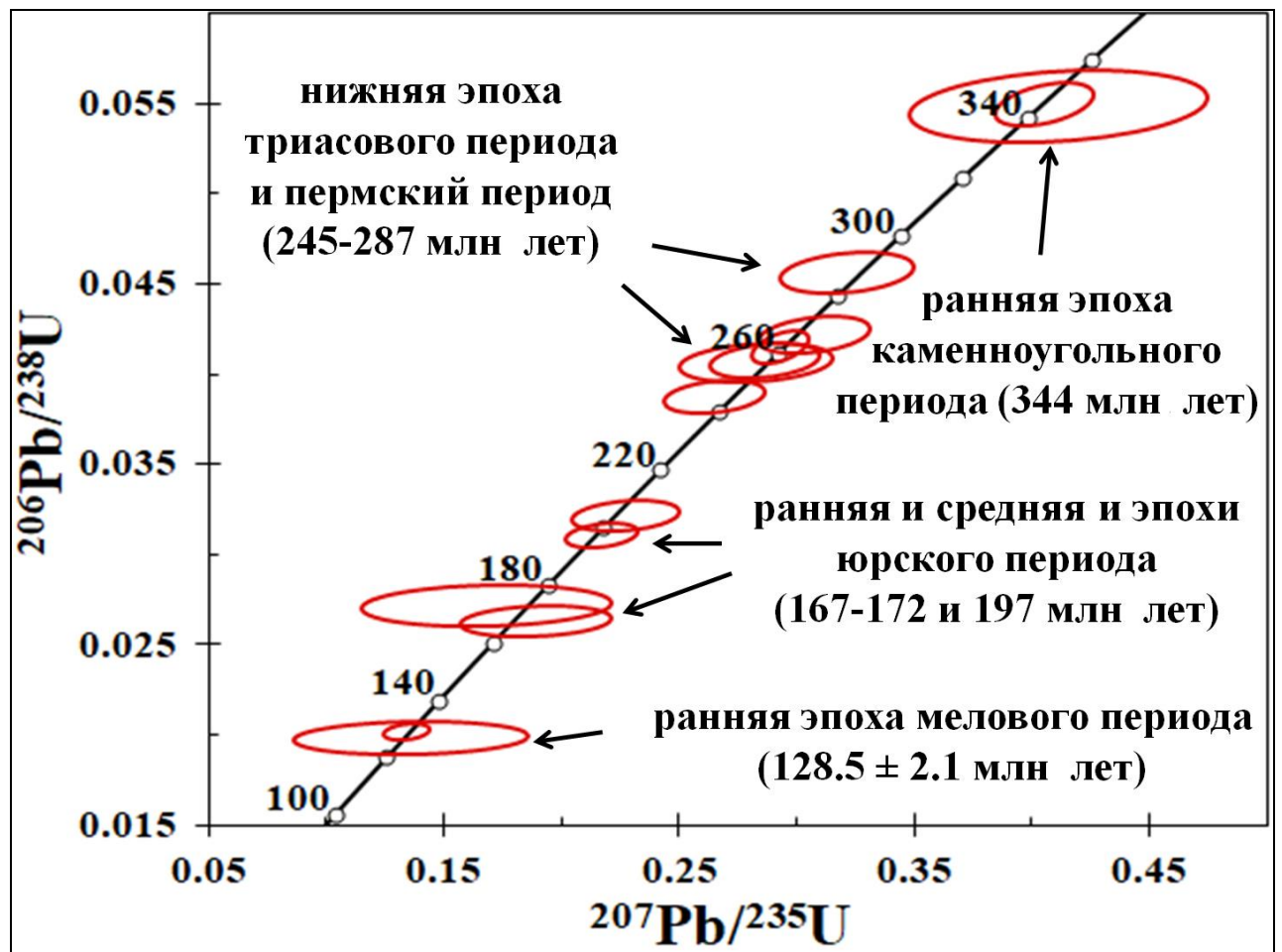


Рис. 2.15. График конкордии для U-Pb SHRIMP данных по цирконам из загрязненного штока кварцевых диоритовых порфиров Центрального участка (в составе доминируют продукты перемыва континентальной коры).

Таблица. 2.1. Результаты U-Pb SHRIMP изотопных исследований цирконов из даек гранодиорит-порфиров (MD158-84).

№	% $^{206}\text{Pb}_c$	ppm U	ppm Th	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	ppm $^{206}\text{Pb}^*$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Age ⁽¹⁾	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Age ⁽²⁾	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^{*(1)}$ ± %	$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^{*(1)}$ ± %	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}^{(1)}$ ± %	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}^{(1)}$ ± %	погреш- ность
1	2.25	134	88	0.68	1.77	96.5 ±2.1	95.7 ±1.7	66.30 2.2	0.0540 22	0.1120 22	0.01507 2.2	0.1
2	1.40	155	89	0.60	2.02	95.8 ±1.7	96.7 ±1.6	66.80 1.8	0.0400 19	0.0830 19	0.01497 1.8	0.1
3	1.37	154	66	0.44	1.98	94.4 ±1.5	95.0 ±1.4	67.80 1.7	0.0421 17	0.0860 17	0.01474 1.7	0.1
4	1.57	186	99	0.55	2.54	99.9 ±1.6	100.1 ±1.4	64.10 1.6	0.0458 17	0.0990 17	0.01561 1.6	0.1
5	0.00	222	127	0.59	2.90	97.3 ±1.2	97.3 ±1.3	65.76 1.3	0.0477 4.8	0.1000 4.9	0.01521 1.3	0.3
6	0.00	218	174	0.82	2.78	94.7 ±1.2	94.5 ±1.2	67.55 1.3	0.0502 4.8	0.1026 5	0.01480 1.3	0.3
7	0.00	108	37	0.36	1.46	101.1 ±1.7	100.9 ±1.7	63.30 1.7	0.0494 6.9	0.1077 7.1	0.01580 1.7	0.2
8	0.00	335	274	0.85	4.39	97.8 ±1.1	97.6 ±1.1	65.44 1.1	0.0492 3.8	0.1037 4	0.01528 1.1	0.3
9	1.15	272	228	0.87	3.71	100.5 ±1.4	101.2 ±1.3	63.67 1.4	0.0420 15	0.0910 15	0.01571 1.4	0.1
10	1.37	170	108	0.66	2.25	97.3 ±1.6	97.9 ±1.4	65.80 1.6	0.0426 17	0.0890 17	0.01521 1.6	0.1
11	0.72	310	238	0.80	4.04	96.5 ±1.2	96.2 ±1.1	66.32 1.2	0.0502 7.9	0.1043 8	0.01508 1.2	0.2
12	0.00	29	10	0.34	0.381	99.1 ±2.9	97.4 ±3.0	64.60 2.9	0.0615 12	0.1310 12	0.01549 2.9	0.2

Таблица. 2.2. Результаты U-Pb SHRIMP изотопных исследований цирконов из штока кварцевых диоритовых порфиров (MD57-220).

№	% $^{206}\text{Pb}_c$	ppm U	ppm Th	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	ppm $^{206}\text{Pb}^*$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Age ⁽¹⁾	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Age ⁽²⁾	Total $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ± %	Total $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ± %	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^{*(1)*}$ ± %	$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^{*(1)}$ ± %	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}^{(1)}$ ± %	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}^{(1)}$ ± %	погреш- ность
1	0.00	51	22	0.44	0.679	99.3 ±3.5	99.5 ±3.6	64.4 3.6	0.0464 14	64.4 3.6	0.0464 14	0.0990 14	0.0155 3.6	0.25
2	0.00	51	22	0.44	0.681	98.8 ±2.6	98.8 ±2.7	64.7 2.7	0.0478 9.2	64.7 2.7	0.0478 9.2	0.1019 9.5	0.0154 2.7	0.28
3	0.00	43	24	0.57	0.575	100.1 ±2.8	99.7 ±2.9	63.9 2.8	0.0511 9.9	63.9 2.8	0.0511 9.9	0.1100 10	0.0157 2.8	0.27
4	0.00	36	15	0.43	0.486	101.2 ±3	101.3 ±3.1	63.2 3	0.0475 11.0	63.2 3	0.0475 11	0.1040 12	0.0158 3.0	0.26
5	0.00	58	28	0.49	0.812	104.4 ±2.7	104.3 ±2.7	61.3 2.6	0.0485 8.5	61.3 2.6	0.0485 8.5	0.1091 8.9	0.0163 2.6	0.29
6	0.00	64	31	0.50	0.833	96.2 ±2.4	96.0 ±2.5	66.5 2.5	0.0493 8.6	66.5 2.5	0.0493 8.6	0.1022 9	0.0150 2.5	0.28
7	0.00	64	27	0.44	0.881	102.9 ±2.6	102.7 ±2.6	62.2 2.5	0.0498 8.3	62.2 2.5	0.0498 8.3	0.1104 8.7	0.0161 2.5	0.29
8	0.00	44	17	0.40	0.595	100 ±2.8	99.6 ±2.8	64.0 2.8	0.0511 9.5	64 2.8	0.0511 9.5	0.1100 9.9	0.0156 2.8	0.28
9	0.00	59	38	0.66	0.797	100.3 ±2.6	100.3 ±2.7	63.8 2.6	0.0480 9.0	63.8 2.6	0.0480 9	0.1038 9.3	0.0157 2.6	0.28
10	0.00	73	47	0.67	0.924	94.4 ±2.3	94.2 ±2.3	67.8 2.4	0.0495 7.9	67.8 2.4	0.0495 7.9	0.1007 8.3	0.0148 2.4	0.30
11	0.00	46	23	0.50	0.605	97.5 ±2.7	97.2 ±2.8	65.6 2.8	0.0501 9.7	65.6 2.8	0.0501 9.7	0.1050 10	0.0152 2.8	0.28

Погрешности σ_1 ; Pb_c и Pb^* – пропорции обыкновенного и радиогенного свинца, соответственно. Обыкновенный свинец (1) Pb скорректирован с учетом измеренного изотопа ^{204}Pb . Погрешность к калибровке стандарта 0.50% (не включена в перечисленные погрешности).

Таблица. 2.3. Результаты U-Pb SHRIMP изотопных исследований цирконов из даек гранодиорит-порфиров (MD119-52).

№	% $^{206}\text{Pb}_c$	ppm U	ppm Th	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	ppm $^{206}\text{Pb}^*$	(1) $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Age	Total $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ± %	Total $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ± %	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^{*(1)} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^{*(1)} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}^{(1)} \pm \%$	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}^{(1)} \pm \%$	погреш- ность
1	1.74	129.40	70.10	0.56	1.73	98.1 ±3	64.1 2.9	0.059 7.0	65.2 3.1	0.0456 21	0.096 22	0.0153 3.1	0.14
2	1.56	104.26	44.41	0.44	1.37	96.3 ±3.1	65.4 3.1	0.059 7.8	66.5 3.3	0.0468 19	0.097 19	0.0151 3.3	0.17
3	0.87	175.60	101.01	0.59	2.3	96.9 ±2.7	65.5 2.7	0.053 6.2	66.1 2.8	0.0464 11	0.097 12	0.0151 2.8	0.24
4	3.23	114.16	57.56	0.52	1.51	95.3 ±3.2	65.0 3.0	0.056 7.5	67.2 3.4	0.03 47	0.062 47	0.0149 3.4	0.07
5	1.51	108.78	47.58	0.45	1.4	94.1 ±3.0	67.0 3.1	0.064 7.4	68.0 3.2	0.0516 16	0.105 17	0.0145 3.2	0.19
6	1.36	189.09	87.68	0.48	2.51	97.3 ±2.9	64.8 2.9	0.055 6.1	65.7 3.0	0.0437 19	0.092 19	0.0152 3	0.16
7	1.64	136.16	76.22	0.58	1.72	92.7 ±3.8	67.9 4.0	0.057 6.9	69.0 4.2	0.044 21	0.088 21	0.0145 4.2	0.20
8	0.33	654.69	563.98	0.89	8.67	98.3 ±2.2	64.9 2.3	0.050 3.3	65.1 2.3	0.0473 4.9	0.100 5.4	0.0154 2.3	0.42
9	1.75	158.28	101.33	0.66	2.04	94.2 ±2.7	66.8 2.8	0.064 6.0	68.0 2.9	0.0505 16	0.102 16	0.0147 2.9	0.18
10	0.76	313.00	254.18	0.84	4.05	95.7 ±2.4	66.4 2.5	0.051 4.9	66.9 2.5	0.0448 9.1	0.092 9.4	0.0150 2.5	0.27

Таблица. 2.4. Результаты U-Pb SHRIMP изотопных исследований цирконов из штока кварцевых диоритовых порфиров (MD166-437).

№	% $^{206}\text{Pb}_c$	ppm U	ppm Th	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	ppm $^{206}\text{Pb}^*$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ Age ⁽¹⁾	$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^{*(1)} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^{*(1)} \pm \%$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}^{(1)} \pm \%$	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}^{(1)} \pm \%$	погреш- ность
1	1.41	130	130	1.04	2.24	126.8 2.4	50.33 1.9	0.0498 15	0.1360 15	0.01987 1.9	0.1
2	0.21	1033	389	0.39	18.0	128.9 1.1	49.51 0.9	0.0481 2.9	0.1341 3	0.02020 0.9	0.3
3	0.58	224	278	1.28	5.08	167.3 2.2	38.03 1.3	0.0523 6.7	0.1890 6.9	0.02629 1.3	0.2
4	1.07	116	58	0.52	2.72	172.8 3.0	36.82 1.7	0.0447 13	0.1680 13	0.02716 1.7	0.1
5	0.20	817	239	0.30	21.9	197.3 1.8	32.17 0.9	0.0506 2.7	0.2167 2.9	0.03109 0.9	0.3
6	0.29	376	124	0.34	10.4	204.2 2.2	31.07 1.1	0.0511 4	0.2270 4.1	0.03219 1.1	0.3
7	0.23	368	157	0.44	12.3	245.2 2.3	25.79 1.0	0.0495 3.1	0.2647 3.3	0.03877 1.0	0.3
8	0.37	217	78	0.37	7.61	256.8 2.8	24.60 1.1	0.0505 4.5	0.2830 4.7	0.04064 1.1	0.2
9	0.22	527	188	0.37	18.5	257.3 2.5	24.56 1.0	0.0510 3.1	0.2864 3.3	0.04072 1.0	0.3
10	0.06	1389	293	0.22	49.5	262.1 2.3	24.10 0.9	0.0513 1.5	0.2932 1.7	0.04149 0.9	0.5
11	0.00	455	333	0.76	16.5	266.7 2.7	23.68 1.0	0.0528 3	0.3073 3.2	0.04223 1.0	0.3
12	0.26	412	262	0.66	16.2	287.6 2.9	21.92 1.0	0.0510 3.5	0.3210 3.6	0.04562 1.0	0.3
13	0.53	117	40	0.36	5.55	344.1 5.1	18.24 1.5	0.0544 6.2	0.4110 6.3	0.05483 1.5	0.2
14	0.12	881	458	0.54	41.7	344.9 3.1	18.20 0.9	0.0535 1.8	0.4050 2.1	0.05495 0.9	0.4

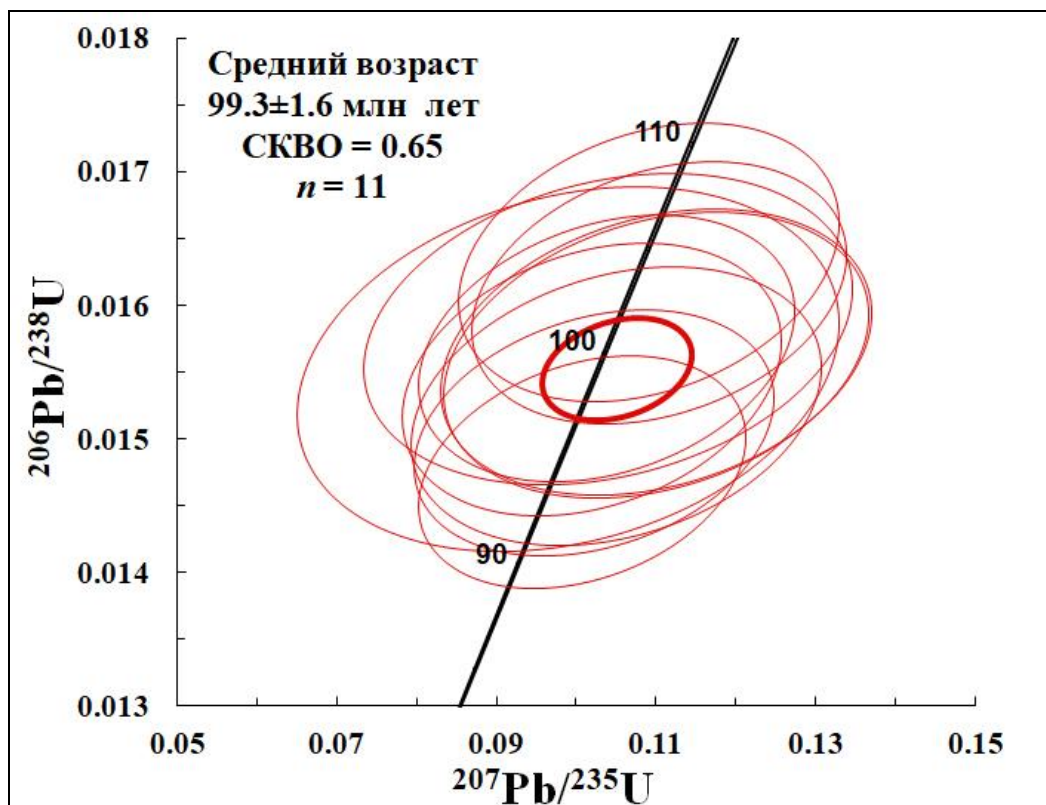


Рис. 2.16. График конкордии для U-Pb SHRIMP данных по цирконам из штока кварцевых диоритовых порфириров участка Свобода (MD57-220).

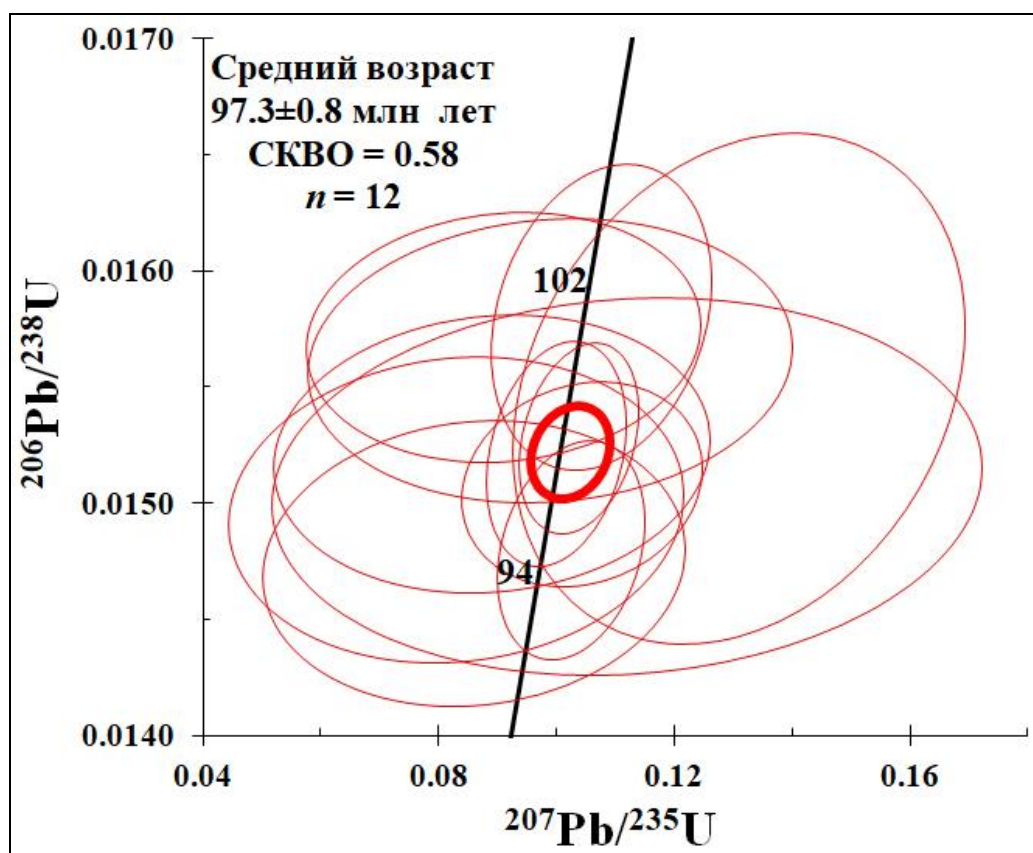


Рис. 2.17. График конкордии для U-Pb SHRIMP данных по цирконам из дайки гранодиорит-порфириров участка Долина (MD158-84).

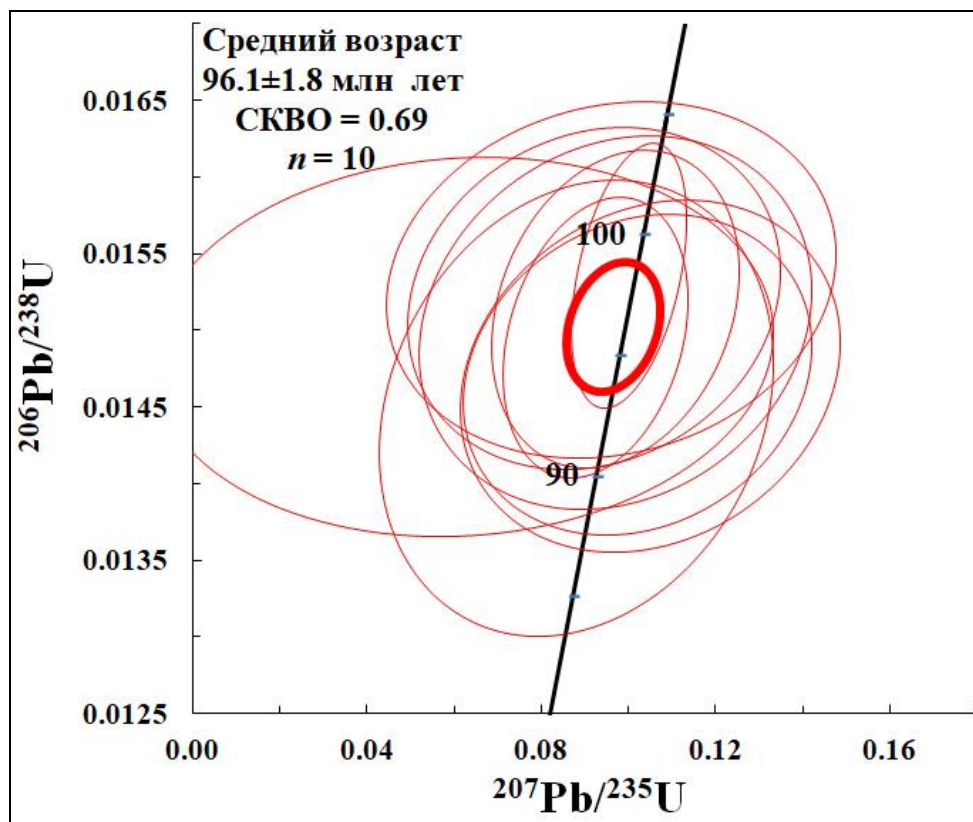


Рис. 2.18. График конкордии для U-Pb SHRIMP данных по цирконам из дайки гранодиорит-порфиров участка Долина (MD119-52).

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронологические исследования проводились методом ступенчатого прогрева по методике, описанной в работе А.В. Травин и др. (2009). Изотопный состав аргона измерялся на масс-спектрометре Noble Gas 5400 (Аналитический центр ИГМ СО РАН).

Каменный материал для выделения монофракций калиевого полевого шпата (3 образца) был отобран из керна скважин на участке Долина, где наиболее интенсивно проявлены кварц-калиево-полевошпатовые метасоматические изменения. Минералы для $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ изотопно-геохронологических исследований выделялись с использованием стандартных методик магнитной и плотностной сепарации. Навески минеральных фракций совместно с навесками биотита МСА-11 (ОСО № 129-88), используемого в качестве монитора, заворачивались в алюминиевую фольгу, помещались в кварцевую ампулу и, после откачки из нее воздуха, запаивались. Биотит МСА-11, подготовленный ВИМС в 1988 году как стандартный К/Аг образец, был аттестован в качестве $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ монитора с помощью международных стандартных образцов – мусковита Bern 4m и биотита LP-6 (Baksi et al., 1996). В качестве интегрального возраста биотита МСА-11 принято среднее результатов калибровки, составившее 311.0 ± 1.5 млн лет. Особенностью методики является облучение кварцевых ампул с пробами в охлаждаемом водой канале

исследовательского реактора ФТИ ТПУ (г. Томск). При облучении в таких условиях температура ампул с образцами не превышает 100°C. Градиент нейтронного потока не превышал 0.5 % в размере образца.

Эксперименты по ступенчатому прогреву проводились в кварцевом реакторе с печью внешнего прогрева. Холостой опыт по ^{40}Ar (10 мин при 1200°C) не превышал $5 \cdot 10^{-10}$ нсм³. После очистки выделенного аргона с использованием Ti- и ZrAl-SAES-геттеров изотопный состав аргона измерялся на масс-спектрометре «Noble Gas 5400» (Микромасс, Англия). Ошибки измерений, приведенные в тексте и на рисунках, соответствуют интервалу $\pm 1\sigma$. При интерпретации спектров выделение промежуточных плато проводилось на основе менее жестких критериев по сравнению с предложенными в работе Fleck et al. (1977). Выделение промежуточного плато из двух или трех последовательных ступеней, характеризующихся близкими Ca/K отношениями, допускалось при доле выделенного ^{39}Ar менее 50 %.

Результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования калиевого полевого шпата из метасоматитов участка Долина представлены в таблицах 2.5 и 2.6.

В $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ спектрах калиевого полевого шпата из ороговикованных песчаников (рис. 2.19 а) и калиевых метасоматитов по алевролитам (рис. 2.19 в) выделяются плато с возрастaми 100.1 ± 1.05 млн лет, 99.11 ± 1.97 млн лет (табл. 2.5), что соответствует 100% выделенного ^{39}Ar в каждом из образцов.

В $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ спектре калиевого полевого шпата из кварцевых диоритовых порфириров (образец MD79-288) выделяется два плато (рис. 2.19 б; табл. 2.6). Первое – высокотемпературное (875–1130°C) характеризуется 65.7% выделенного ^{39}Ar и значением возрастa 100.46 ± 0.61 млн лет. Второе плато со значением возрастa 91.75 ± 6.84 млн лет формируется на низкотемпературных (600–775°C) ступенях, ему соответствует 34.3 % выделенного ^{39}Ar .

Полученные значения возрастa перекрываются в пределах ошибки измерения, соответственно, изотопный возраст метасоматического калиевого полевого шпата составляет 99.27 ± 2.13 млн лет.

Возраст штока кварцевых диоритовых порфириров участка Свобода, полученный по результатам U-Pb изотопных исследований цирконов, перекрывается в пределах погрешности с изотопным возрастaом метасоматического калиевого полевого шпата из штока кварцевых диоритовых порфириров и обрамляющих его метасоматитов по

осадочным породам на участке Долина. Можно предполагать, что возраст 99.27 ± 2.13 млн лет соответствует началу формирования месторождения с внедрением интрузий первой фазы (диориты, кварцевые диориты, кварцевые диоритовые порфиры). А изотопный возраст даек гранодиорит-порфиров – 96.2 ± 1.9 млн лет, вероятно, соответствует временному интервалу внедрения интрузий второй фазы (гранодиориты, гранодиорит-порфиры и гранит-порфиры).

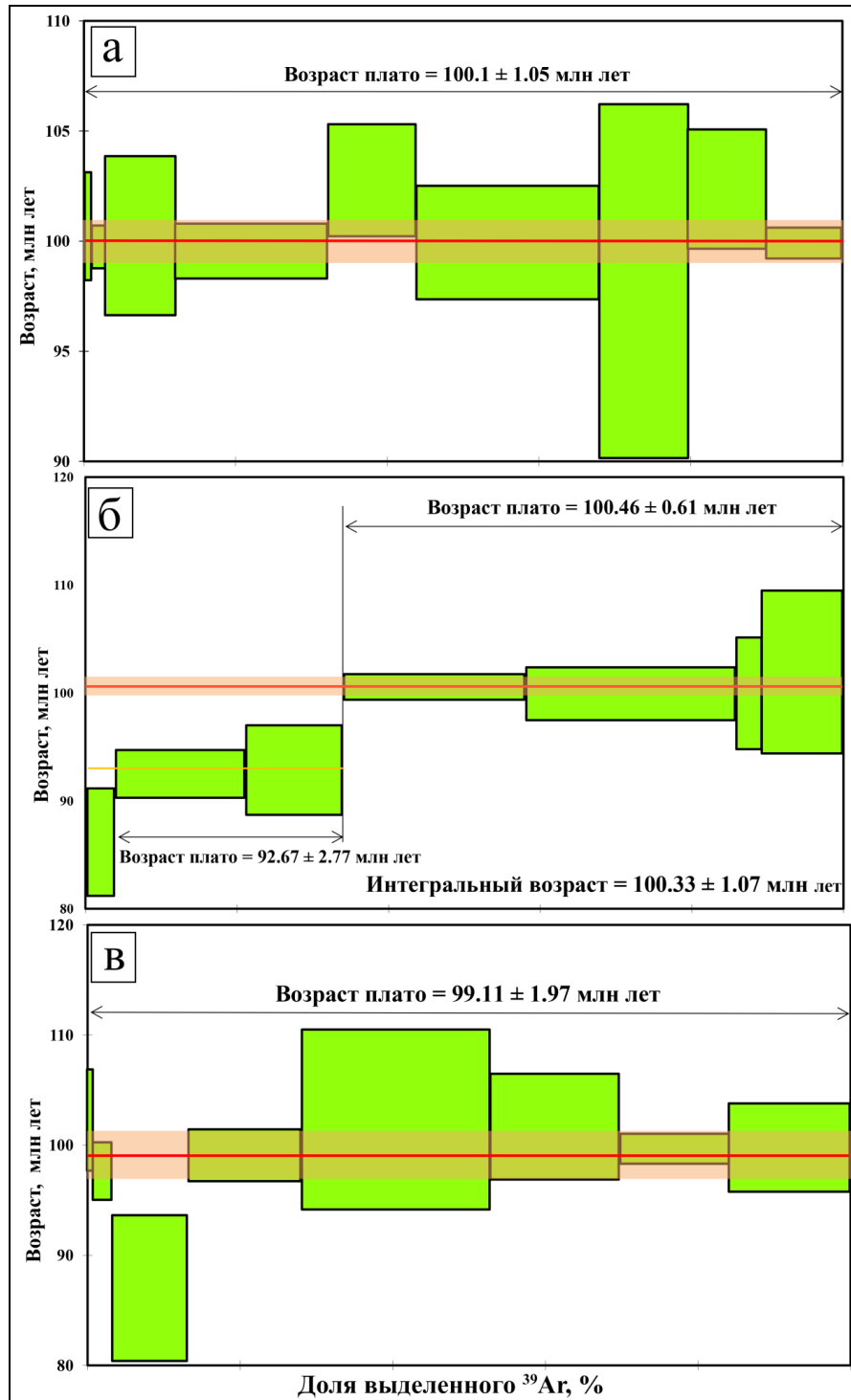


Рис. 2.19. Возрастные спектры $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ изотопного датирования калиевого полевого шпата из: ороговикованных песчаников MD140-348 (а), кварцевых диоритовых порфиров MD79-288 (б), алевролитов с калиевыми вторичными изменениями MD158-283 (в).

Таблица 2.5. Результаты Ar-Ar изотопного датирования калиевого полевого шпата из метасоматитов по песчаникам и алевролитам участка Долина.

T ⁰ C	t (мин)	⁴⁰ Ar, 10 ⁻⁹ нсм ³	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar г	±1σ	³⁸ Ar/ ³⁹ Ar г	±1σ	³⁷ Ar/ ³⁹ Ar	±1σ	³⁶ Ar/ ³⁹ Ar	±1σ	Ca/K	Σ ³⁹ Ar (%)	Возраст, (млн лет)	±1σ
MD158-283, калиевый полевой шпат (124.9 мг); J=0.003856±0.000039; интегральный возраст = 99.11±1.97 млн. лет														
500	10	12.88	73.583	0.991	0.01843	0.01465	2.095	1.227	0.16199	0.01056	7.54	0.5	170.6	20.0
600	10	22.14	29.084	0.109	0.02279	0.00434	0.382	0.168	0.04281	0.00240	1.38	2.7	110.9	4.8
700	10	60.44	17.511	0.107	0.02550	0.00146	0.093	0.129	0.01470	0.00578	0.33	12.8	89.3	11.4
775	10	87.03	17.115	0.025	0.01935	0.00027	0.130	0.049	0.00731	0.00113	0.47	27.7	101.2	2.4
875	10	145.13	16.997	0.091	0.01943	0.00045	0.108	0.017	0.00512	0.00426	0.39	52.7	104.6	8.3
950	10	96.17	16.748	0.057	0.01759	0.00090	0.026	0.021	0.00474	0.00247	0.09	69.6	103.7	4.9
1030	10	80.58	16.524	0.006	0.02116	0.00090	0.113	0.051	0.00542	0.00020	0.41	83.8	100.9	1.1
1130	10	93.04	16.861	0.040	0.01749	0.00089	0.143	0.091	0.00603	0.00210	0.51	100.0	102.0	4.2
MD140-348, калиевый полевой шпат (115.08 мг); J=0.003813±0.000038; интегральный возраст = 100.1±1.05 млн лет														
500	10	70.61	247.661	1.080	0.15709	0.00725	0.633	0.569	0.77640	0.00541	2.28	0.6	121.3	8.3
600	10	34.15	45.235	0.190	0.03163	0.00484	0.251	0.235	0.09740	0.00401	0.90	2.4	109.8	7.7
700	10	82.34	19.806	0.214	0.01956	0.00098	0.177	0.092	0.01736	0.00575	0.64	11.8	98.2	11.2
785	10	144.00	16.290	0.044	0.01716	0.00051	0.101	0.033	0.00516	0.00200	0.36	31.9	98.8	4.0
850	10	84.66	16.365	0.025	0.01837	0.00070	0.142	0.068	0.00325	0.00132	0.51	43.7	103.0	2.7
925	10	167.35	15.751	0.019	0.01765	0.00036	0.003	0.030	0.00300	0.00067	0.01	67.8	99.5	1.6
975	10	85.01	16.790	0.052	0.01535	0.00056	0.014	0.041	0.00612	0.00209	0.05	79.3	100.2	4.2
1050	10	80.73	17.197	0.016	0.01950	0.00131	0.004	0.022	0.00780	0.00055	0.01	90.0	99.6	1.4
1130	10	78.38	17.791	0.059	0.01894	0.00122	0.037	0.006	0.00917	0.00145	0.13	100.0	100.9	3.0

Таблица 2.6. Результаты Ar-Ar изотопного датирования калиевого полевого шпата из метасоматитов по кварцевым диоритовым порфирирам участка Долина.

T°C	t (мин)	^{40}Ar , 10^{-9} нсм ³	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ r	$\pm 1\sigma$	$^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ r	$\pm 1\sigma$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ar	$\pm 1\sigma$	$^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$\pm 1\sigma$	Ca/K	$\Sigma^{39}\text{Ar}$ (%)	Возраст, (млн. лет)	$\pm 1\sigma$
MD79-288, калиевый полевой шпат (79.4 мг); J=0.003792±0.000038; интегральный возраст = 100.33±1.07 млн. лет														
T°C	t (мин)	^{40}Ar , 10^{-9} нсм ³	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$\pm 1\sigma$	$^{38}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ r	$\pm 1\sigma$	$^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ar	$\pm 1\sigma$	$^{36}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	$\pm 1\sigma$	Ca/K	$\Sigma^{39}\text{Ar}$ (%)	Возраст, (млн. лет)	$\pm 1\sigma$
600	10	23.79	25.262	0.227	0.02215	0.00194	0.093	0.079	0.041	0.002	0.34	4.6	88.0	5.0
700	10	77.19	16.837	0.021	0.01738	0.00062	0.167	0.014	0.010	0.001	0.60	21.4	92.8	2.5
775	10	62.08	17.818	0.033	0.02068	0.00079	0.180	0.034	0.013	0.002	0.65	34.3	93.4	3.4
875	10	104.15	16.262	0.008	0.01678	0.00033	0.066	0.009	0.004	0.000	0.24	57.9	100.2	1.3
950	10	119.75	16.134	0.023	0.01594	0.00072	0.081	0.072	0.004	0.001	0.29	85.2	100.1	2.8
1010	10	17.35	18.643	0.044	0.00781	0.00632	0.700	0.270	0.013	0.002	2.52	88.6	97.8	4.4
1130	10	55.46	17.978	0.068	0.01922	0.00217	0.169	0.130	0.009	0.004	0.61	100.0	102.2	7.2

Результаты U-Pb датирования по цирконам и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ по калиевому полевоому шпату подтверждают, что участки Долина и Свобода Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения сходны по времени формирования. Внедрение рудоносных интрузивных тел происходило в интервалах от 99.27 ± 2.13 (для интрузивных пород первой фазы) и до 96.2 ± 1.9 млн лет (для интрузивных пород второй фазы). Эти значения совпадают со временем формирования складчатой системы Сихотэ-Алиня (Khanchuk et al., 2016), предполагая синорогенную природу рудогенерирующих штоков кварцевых диоритовых порфиров.

Ранее предполагалось, что порфировые штоки диорит-гранодиоритового состава, на которые наложены метасоматиты с золото-медно-порфировым оруденением, внедрились в конце позднего мела (Васькин и др., 2009). Но изложенные выше результаты U-Pb и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ датирования свидетельствуют о том, что внедрение интрузивов и формирование метасоматитов происходило еще в конце раннего мела. Аналогичные значения U-Pb (LA-ICP-MS) возраста в диапазоне 100–97 млн лет для магматических цирконов из двух рудовмещающих интрузивов Малмыжского месторождения получены А.И. Ханчуком при изучении гранитоидного магматизма Сихотэ-Алиня (Ханчук и др., 2019^{а,б}; Петров и др., 2020).

Первое защищаемое положение:

Малмыжское золото-медно-порфировое месторождение формировалось во временном интервале от 101.4 до 94.3 млн лет, что подтверждается U-Pb определениями возраста (по цирконам) рудоносных штоков диорит-гранодиоритового состава и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ определениями времени возникновения калиевого полевого шпата в ореолах метасоматических преобразований, сопровождающих такие штоки.

ГЛАВА 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУД МАЛМЫЖСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РУДООБРАЗОВАНИЯ

3.1. Основные типы руд месторождения

Рудная минерализация Малмыжского месторождения принадлежит золото-медно-порфировому промышленному типу крупнообъемных штокверковых залежей, характеризующихся невысокими содержаниями меди и золота и приуроченных к интрузивным породам среднего состава. Основными полезными компонентами руд являются медь и золото (Игнатъев и др., 2015, ф.).

Рудные тела на разных участках месторождения представляют собой штокверки неоднородного строения, но с достаточно равномерным распределением полезных компонентов (меди и золота). В целом руды по содержанию меди относятся к категории бедных и рядовых ($\text{Cu} = 0.3\text{--}0.4\%$). Более богатые руды, с содержанием меди $0.4\text{--}0.6\%$, обычно приурочены к центральным частям штокверков (Игнатъев и др., 2015, ф.).

Морфологически минерализация представлена рассеяной вкрапленностью, гнездами, линзами и прожилками (рис. 3.1, 3.2).

Вкрапленный тип – мономинеральные выделения сульфидов размером от первых микрон до 2 мм, в единичных случаях до 10 мм (рис. 3.1 г, к; 3.2 к).

Гнездовый тип – моно- или полиминеральные агрегаты различных сочетаний метасоматических силикатных и рудных минералов (рис. 3.1 ж). Размеры гнезд от первых микрон до 2×5 см, в виде псевдоморфоз по фенокристаллам темноцветных породообразующих минералов (чаще по роговой обманке) или сложных неправильных форм в основной массе протолита.

Прожилковый тип разнообразен по своим характеристикам: мощности и плотности проявления, морфологии, минеральному составу, временным взаимоотношениям, внутреннему строению, характеру контактов и экзоконтактовых зон, генезису, интенсивности сопутствующего оруденения. Наибольшей распространенностью пользуются тонкие прожилки мощностью от долей мм (нитевидные) до 2–5 мм (рис. 3.2 и, к, м, о); прожилки мощностью 5–10 мм и крупные прожилки (мелкие жилы) мощностью от 1 до 5 см встречаются значительно реже (рис. 3.1 б, д, е, з, и, л; 3.2 п). В единичных случаях видимая мощность редких жил достигает

0.5 м. Основная часть прожилков прямолинейные и слабоизвилистые, редко – сильно извилистые (Игнатьев и др., 2015, ф.). По преобладающему минералу выделяются прожилки: биотитовые, калишпатовые, альбитовые, магнетитовые, кварцевые, сульфидные, хлоритовые, серицитовые, карбонатные и цеолитовые. Прожилки мономинеральные крайне редки; обычно они полиминеральны. Наиболее характерны следующие минеральные ассоциации в прожилках: кварц – калиевый полевой шпат; кварц – магнетит; магнетит – хлорит; кварц – сульфиды; магнетит – сульфиды; сульфиды; кварц – хлорит – серицит; кварц – серицит; кварц – карбонат; цеолит – карбонат. Во всех перечисленных минеральных ассоциациях могут присутствовать разные количества сульфидных минералов. Медная минерализация (преимущественно в виде халькопирита) развита во всех разновидностях прожилков; наиболее богаты кварц-сульфидные и сульфидные прожилки.

Ниже приведем краткую характеристику минеральных образований проявленных на крупных рудных участках месторождения.

Участок Центральный

Прожилково-вкрапленная, вкрапленная и реже гнездово-вкрапленная рудная минерализация образует в метасоматитах минерализованные штокверки 2-х основных типов: 1 – кварц-магнетитовые ± сульфиды; 2 – кварцевые ± сульфиды, сульфидные.

Кварц-сульфидные штокверки слагают штокоподобные тела в пределах интрузивного массива, незначительно захватывая его экзоконтакты.

Золото-медное оруденение связано с вкрапленной, прожилково-вкрапленной, реже прожилково-гнездово-вкрапленной минерализацией, развитой преимущественно в пределах калиевой и кварц-хлорит-серицитовой метасоматических зон и ограничено кварц-серицит-пиритовой зоной. Рудные минералы представлены пиритом (обычно 1–5%, иногда до 10%), халькопиритом (0.1–1.5%, иногда до 4%), практически постоянно встречающимся магнетитом (1–5%, иногда до 10%). Борнит встречается эпизодически, но на отдельных участках его содержание может достигать 1.5%. В зонах вторичного сульфидного обогащения присутствует халькозин.

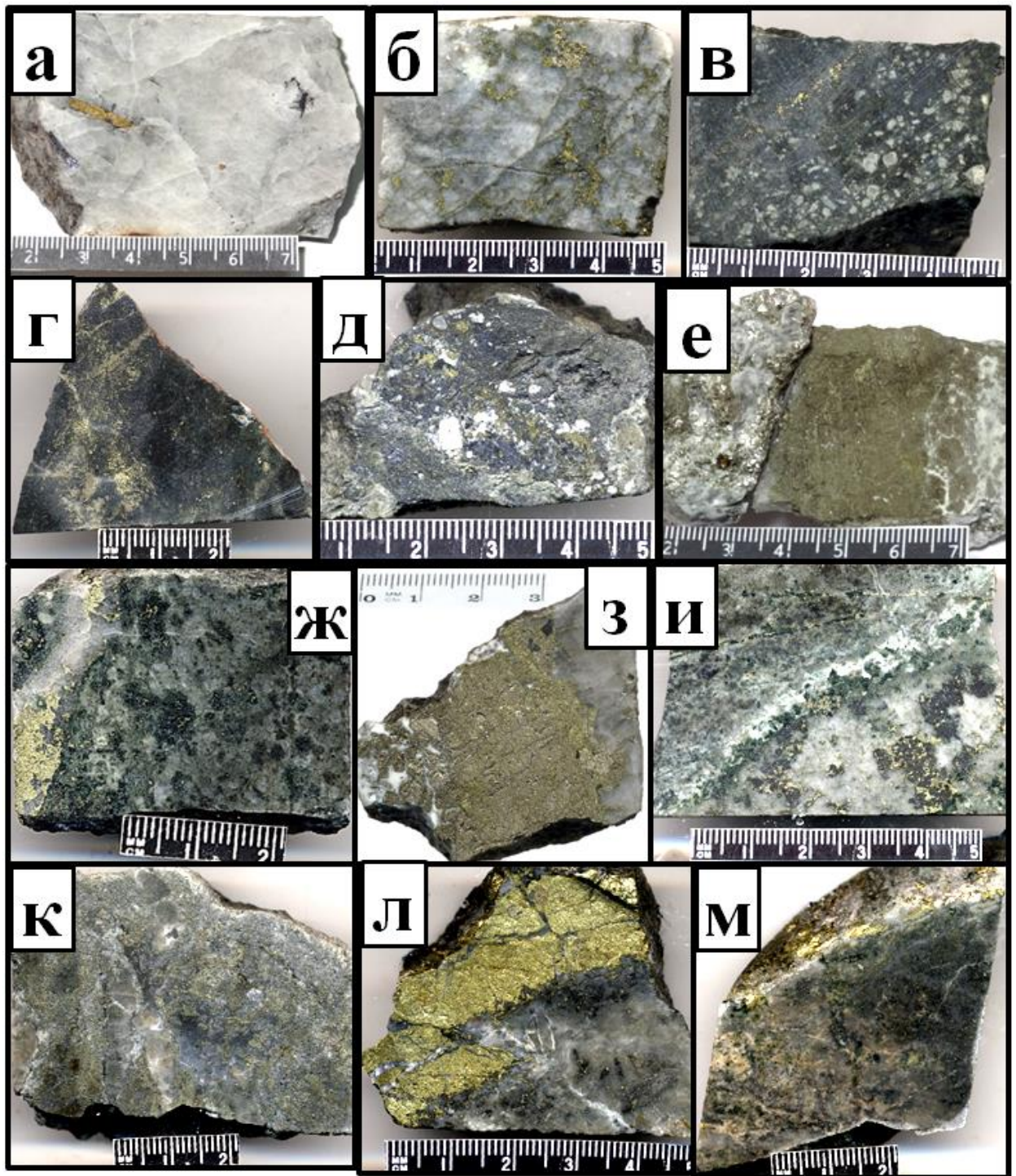


Рис. 3.1. Руды Малмыжского месторождения (Центральный участок): кварциты с халькопиритом и борнитом (а), халькопирит-пирит-кварцевая жила (б), пирит-халькопиритовый прожилок в диорит-порфирах с калиевыми вторичными изменениями (в), обильная рассеянная пирит-халькопиритовая вкрапленность в ороговикованных песчаниках (г), кальцит-пирит-галенит-халькопирит-сфалеритовая жила в хлорит-серицитовых метасоматитах (д); халькопирит-пиритовая жила с кальцитом и серицитом + сфалерит (е), пирит-халькопирит-кварцевый прожилок в хлорит-серицит-кварцевых метасоматитах по диоритовым порфирам; темноцветные фенокристаллы замещены хлоритом, пиритом и халькопиритом (ж), халькопирит-пиритовая жила с кальцитом и кварцем (з), мощная кварцевая жила с халькопиритом и магнетитом, а также магнетит-халькопиритовые нитевидные прожилки секут метасоматит (и), филлизиты с интенсивной вкрапленностью пирита, реже халькопирита (к), мощный халькопиритовый прожилок (л), калиевый метасоматит с пирит-халькопиритовым прожилком (м).

Зона окисления на участке развита повсеместно и охватывает рыхлые образования и верхнюю часть скальных пород на глубину до 45 м. Сульфидная минерализация полностью окислена и в различной степени выщелочена. Ниже зоны окисления располагается зона смешанных руд мощностью до 35 м (редко до 70 м). В пределах этой зоны встречаются участки, обогащенные халькозином (зоны вторичного сульфидного обогащения). Чаще всего они располагаются непосредственно ниже окисленных руд. В целом, зона вторичного сульфидного обогащения на участке проявлена слабо, мощность её невелика (до 16 м), средние содержания меди в ней колеблются от 0.35% до 0.60%, что практически находится на уровне содержаний меди в первичных рудах. Основную ценность на участке, несомненно, представляют первичные сульфидные руды (Игнатьев и др., 2015, ф.).

Участок Равнина

Сульфидная минерализация приурочена, преимущественно, к областям развития калиевых метасоматитов. Кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты, образуя внешнюю по отношению к калиевой зоне, оболочку также несут сульфидную минерализацию, но более бедную. Во внешней филлизитовой зоне оруденение проявлено крайне слабо.

Рудные минералы представлены пиритом (0.5–2.5%, иногда 5–9%), халькопиритом (0.1–1.5%), магнетитом (0.5–6.0%), редко борнитом, халькозином, сфалеритом, галенитом, молибденитом и самородным золотом.

Средние содержания меди по рудным интервалам колеблются от 0.19 до 0.39%, золота от 0.10 до 0.69 г/т. По содержанию меди руды относятся к классу бедных ($Cu < 0.4\%$), блоки рядовых руд с содержанием меди $> 0.4\%$ встречаются достаточно редко, мощностью не более 30 м. Однако, для них характерны высокие содержания золота от 1 до 10.3 г/т, а в единичных пробах до 86.9 г/т (Игнатьев и др., 2015, ф.).

Au/Cu отношение в сульфидных рудах участка Равнина выше, чем на участке Центральном и, в среднем по штокверку, составляет 0.7 (от 0.48 до 2.05). По рудным пересечениям в отдельных скважинах величина Au/Cu отношения варьирует ещё более значительно от 0.35 до 2.56 (Игнатьев и др., 2015, ф.).

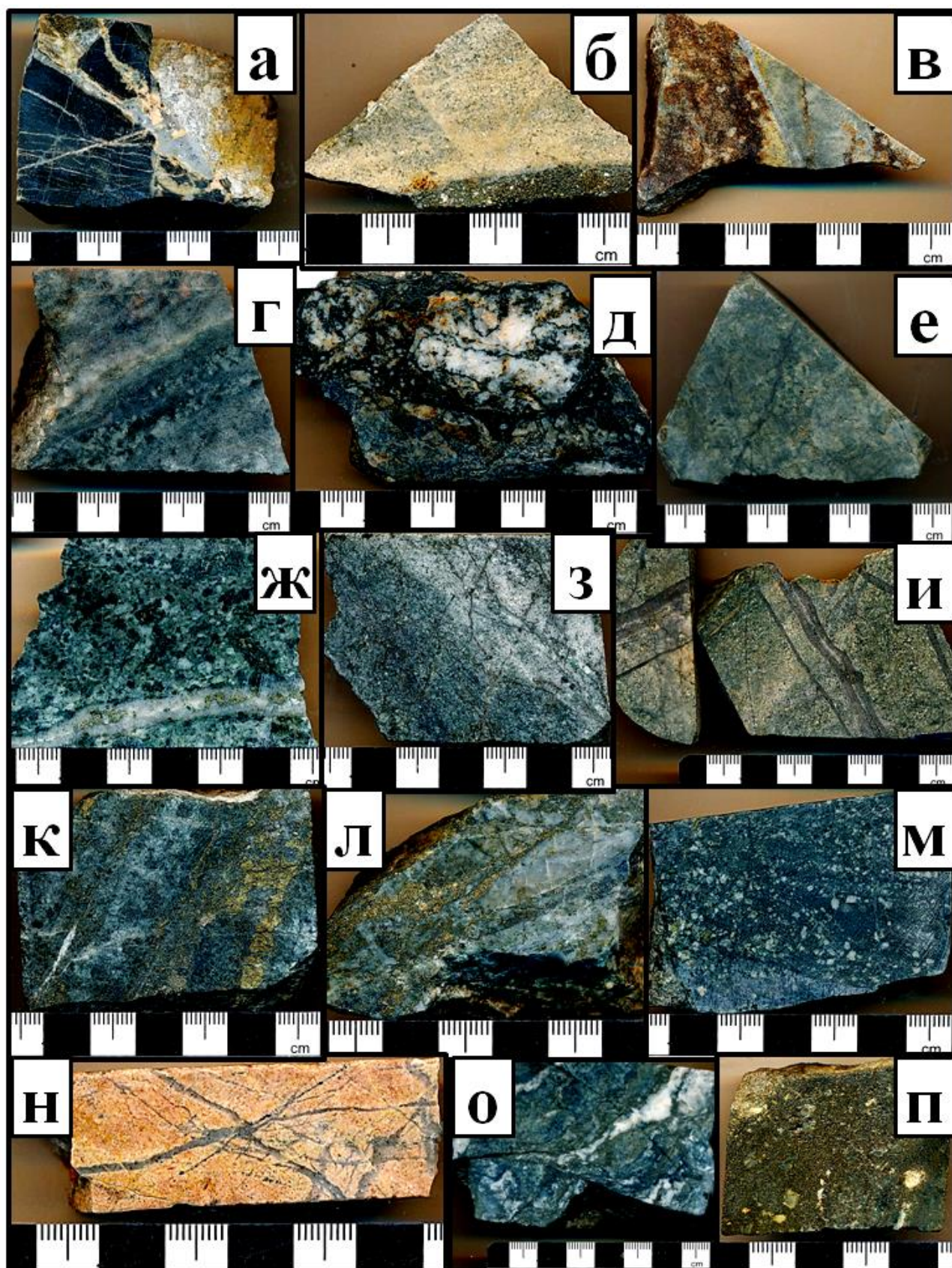


Рис. 3.2. Руды Малмыжского месторождения: ороговикованные песчаники с кварц-карбонатным штокверком (а); филлизитовые зальбанды вокруг преимущественно пиритовой жилы (б); пирит-халькопирит кварцевые прожилки с кварц-серицитовыми зальбандами в ороговикованных песчаниках (в); кварц-пирит-халькопиритовый прожилок с биотитом и магнетитом (г); пирит-халькопирит-кварцевые прожилки с магнетитом и биотитом (д); серицит-хлоритовый метасоматит с хлоритовыми прожилками и гнездовой вкрапленностью пирита и

халькопирита (е); пирит-халькопирит-кварцевая жила центрального типа в кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах по диоритовым порфирирам, Центральный участок (ж); халькопирит-пиритовый штокверк в серицит-хлоритовых метасоматитах (з); кварцевые жилы и сеть нитевидных халькопирит-пиритовых прожилков в серицит-хлоритовых метасоматитах (и); сеть нитевидных пирит-халькопиритовых прожилков и пирит-халькопиритовая вкрапленность в кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах (к); сеть халькопирит-пиритовых прожилков и гнезд в серицит-хлорит-кварцевых метасоматитах (л); преимущественно халькопиритовые нитевидные прожилки и гнезда в кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах по диоритам (м); кварцевый штокверк в калиевых метасоматитах по песчаникам (н); штокверк нитевидных халькопирит-пиритовых прожилков секущих ранние кварцевые и магнетитовые прожилки, участок Центральный (о); преимущественно пиритовая жила из зоны филлизитовых метасоматитов (п).

Максимальная концентрация золотомедного оруденения наблюдается в центральной части участка, развиваясь в пределах провеса кровли интрузивного штока, самом штоке и, в меньшей мере, в его висячем экзоконтакте.

Зона окисления на участке развита повсеместно, но мощность ее не велика: от 3–5 м на водоразделе до 15–20 м на склонах и врезам ручьев. Сульфидная минерализация в этой зоне практически полностью окислена и выщелочена. Зона смешанных руд развивается ниже зоны окисления, мощность её непостоянна, от первых метров до 15 м, редко до 35 м. В пределах зоны встречаются участки, обогащенные халькозином (зоны вторичного сульфидного обогащения). В целом зона вторичного сульфидного обогащения проявлена слабо, мощность её невелика (от 3 до 16 м), средние содержания меди в ней колеблются от 0.35 до 0.60%, что практически находится на уровне содержаний меди в первичных рудах (Игнатьев и др., 2015, ф.).

Участок Долина

На метасоматиты участка наложены 2 основных системы минерализованных прожилков: 1 – кварц-магнетитовые $\pm$ сульфиды; 2 – кварцевые $\pm$ сульфиды и сульфидные. Рудная минерализация носит прожилково-вкрапленный, вкрапленный характер, реже гнездово-вкрапленный и проявлена, как в самих метасоматитах, так и в прожилках.

Кварц-магнетитовые и магнетитовые прожилки пользуются меньшим развитием, локализованы внутри кварц-сульфидных и имеют небольшие параметры. В объеме штокверк слагает крупное штокообразное тело сложной формы, развитое, как по интрузивным породам, так и широко (на сотни метров) захватывая околоинтрузивное пространство, представленное ороговикованными породами.

Рудные минералы представлены пиритом (1–5%, редко до 10%), халькопиритом (0.1–1.0%, иногда до 3%), редко борнитом, молибденитом. Магнетит встречается обычно в интрузивных образованиях (1–5%), а в осадочных его содержание не более 0.3%. Халькозин развит в зонах вторичного сульфидного обогащения (0.5–1.5%). Вкрапленная и прожилково-гнездово-вкрапленная рудная минерализация отмечается в пределах калиевой и кварц-хлорит-серицитовых метасоматических зон. Рудная и метасоматическая минерализация наиболее и интенсивно проявлена в юго-западной и центральной частях участка.

Зона окисления развита хорошо, а мощность иногда достигает 60 м. Остаточные содержания меди находятся на уровне от сотых долей % до 0.4%, при содержаниях золота 0.1–0.25 г/т. Среди окисленных руд иногда наблюдаются участки обогащенные золотом (до 0.6 г/т). Ниже зоны окисления – зона смешанных руд, мощностью до 50 м. В пределах её встречаются участки, обогащенные халькозином. Средняя мощность зоны смешанных руд около 16 м. Средние содержания Cu и Au ней составляют 0.57% и 0.24 г/т, что в 1.6 раза выше, чем в первичных сульфидных рудах.

Участок Свобода

Рудная минерализация носит прожилково-вкрапленный и вкрапленный характер, реже гнездово-вкрапленный и локализована, как в основной массе пород, так и форме наложенных на метасоматиты минеральных штокверков. Выделяется 2 типа прожилков:

1. кварцевые ± сульфиды, сульфидные (основной тип);
2. магнетитовые, кварц-магнетитовые ± сульфиды (развиты локально).

Южный минерализованный штокверк локализован в пределах южной ветви интрузива, имеет линзовидную форму, в плане размером 1100х200–500 м, площадью – 0.41 км². Рудные минералы представлены магнетитом (0.1–6%), пиритом (от 1 до 5%, иногда до 15%), халькопиритом (0.1–0.5%, местами до 2%). Почти во всех скважинах, в незначительных количествах встречается молибденит.

Северный минерализованный штокверк оконтурен в пределах северной ветви интрузива и локализован в кварцевых диоритовых порфиритах и гидротермально-магматических брекчиях. В плане имеет неправильную линзовидную форму, размером 1200х200–400 м. Рудная минерализация проявлена в виде мелкой вкрапленности в цементе брекчий, а также во фрагментах прожилков, в обломочном материале брекчий.

Минерализация на участке Свобода, в отличие от других участков, характеризуется более высоким содержанием сульфидов, среди которых резко преобладает пирит.

Богатые медные руды развиты в центральных частях рудных штокверков и локализованы, как в зоне вторичного сульфидного обогащения, так и первичных сульфидных рудах. Рудная минерализация присутствует, как в прожилках, так и в основной массе пород, представлена, халькопиритом и пиритом, реже борнитом и халькозином.

Зона окисления развита повсеместно. Мощность её находится в пределах 20–40 м, иногда достигает 60 м. Ниже зоны окисления расположена зона смешанных руд, мощностью до 40 м. В пределах её встречаются участки мощностью около 15 м, обогащенные халькозином. Среднее содержание меди – 0.66%, что почти в 2 раза выше, чем в первичных рудах; среднее содержание золота – 0.33 г/т.

Из попутных полезных компонентов в рудах присутствуют цинк и серебро. Обычно содержания цинка не превышают первых сотых долей %, но иногда на флангах участка достигают 1.9%; серебро в рудах присутствует на уровне 1–2 г/т (Игнатъев и др., 2015, ф.).

3.2. Метасоматиты Малмыжского месторождения

Гидротермально-метасоматические образования развиты весьма широко по осадочным и интрузивным породам. Они прослеживаются через всё рудное поле в виде полосы северо-восточного простирания протяженностью 16–18 км, при ширине до 5–7 км вдоль Малмыжской зоны разломов (рис. 2.3 б). В порядке распространенности и последовательности формирования среди них выделяются: калиевые (биотитовые, калиево-полевошпатовые или кварц-калиевый полевой шпат-биотитовые), кварц-хлорит-серицитовые, кварцевые и кварц-серицитовые ± пирит и пропилиты.

Интенсивность метасоматических изменений различна; они полнопроявленные по рудоносным интрузивам, и иногда в зонах разломов, в то время как на удалении от них – средне- и слабопроявленные.

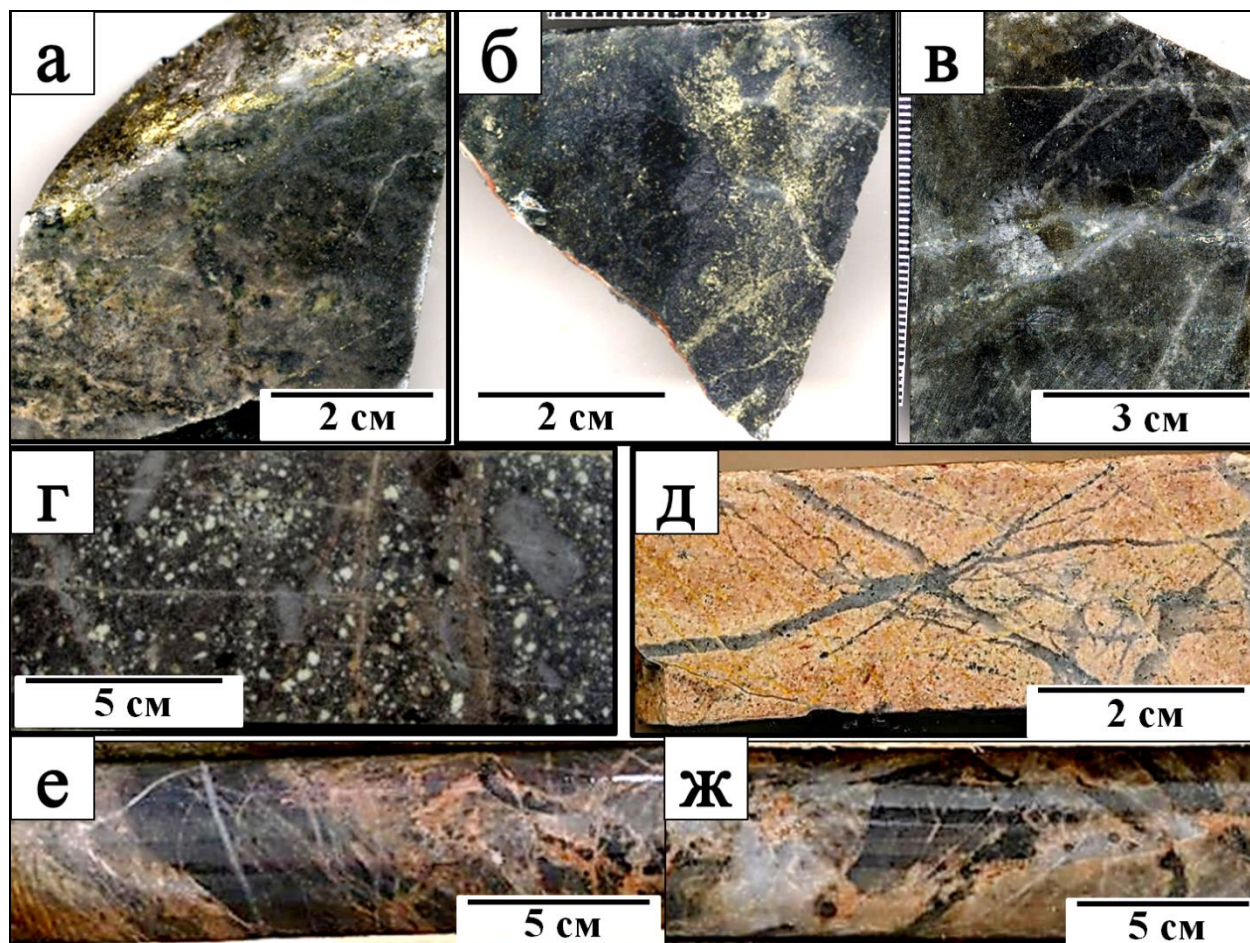


Рис. 3.3. Калиевые метасоматиты Малмыжского месторождения: биотит–калиево-полевошпатовые с пирит-халькопиритовым прожилком (а); обильная рассеянная вкрапленность пирита и халькопирита в ороговикованных песчаниках с биотитовыми изменениями (б); кварц-биотитовый метасоматит по мелкозернистым диоритам (в); интенсивно измененная магматическая брекчия с метасоматическим биотитом и калиевым полевым шпатом (г); калишпатовый метасоматит по песчаникам с разноориентированным кварцевым штокверком (д); калишпатовый метасоматит по ороговикованным песчаникам с кварцевым штокверком (е, ж).

Калиевые (кварц-калиевый полевой шпат-биотитовые метасоматиты) развиты практически на всех рудных участках, слагая обычно центральные части зон метасоматитов. Морфологически – это пластинообразные, столбообразные, колоннообразные тела, неправильной удлинённо-овальной, изометричной, часто сложной формы в плане. Они прослеживаются до глубин 350–600 м. Обычно сопряжены с контактами интрузивных тел, границами между их фазами. Основными минералами метасоматитов, наряду с кварцем являются биотит и калиевый полевой шпат. При этом биотит более характерен для интрузивных пород (рис. 3.3 в, г), а калиевый полевой шпат для роговиков и ороговикованных осадочных толщ (рис. 3.3 д, е, ж). Сопутствующие минералы представлены хлоритом, серицитом, актинолитом, эпидотом, карбонатами. Часто характерны ассоциации с рудными минералами – пирит-халькопирит, редко борнит-халькопирит. Также для такого типа метасоматических

изменений характерны высокие содержания магнетита (от 3–5 %). Калиевые метасоматиты представлены на рисунках 3.3, 3.4, 3.5 и 3.6.



Рис. 3.4. Кварц-сульфидный прожилок центрального типа секущий диориты с калиевыми вторичными изменениями, сменяющимися кварц-серицитовыми (Центральный участок, глубина 329 м).

Наиболее богатые руды порфировых месторождений сосредоточены среди высокотемпературных калиевых метасоматитов, что обуславливает высокий интерес именно к данному типу вторичных изменений (Буханова, 2012, 2013; Павлова, 1978; Cooke et al., 2005; Hedenquist, Richards, 1998; Hunt, 1991; Lowell, Guilbert, 1970; Muller D., Groves, 1995; Sillitoe, 1993, 2010).

Исследование метасоматитов осложняется из-за того, что изменения в процессе формирования месторождения неоднократно накладывались друг на друга (рис. 3.4).

Микроскопически кварц-биотитовые метасоматиты имеют микролепидогранобластовую структуру и состоят из биотита (30-40%), кварца (30-40%) и полевых шпатов (30%) (рис. 3.5). Из рудных минералов в небольшом количестве присутствуют магнетит реже пирит. Кроме того, отмечаются зерна циркона, эпидот-цоизита, землистые агрегаты лейкоксена.

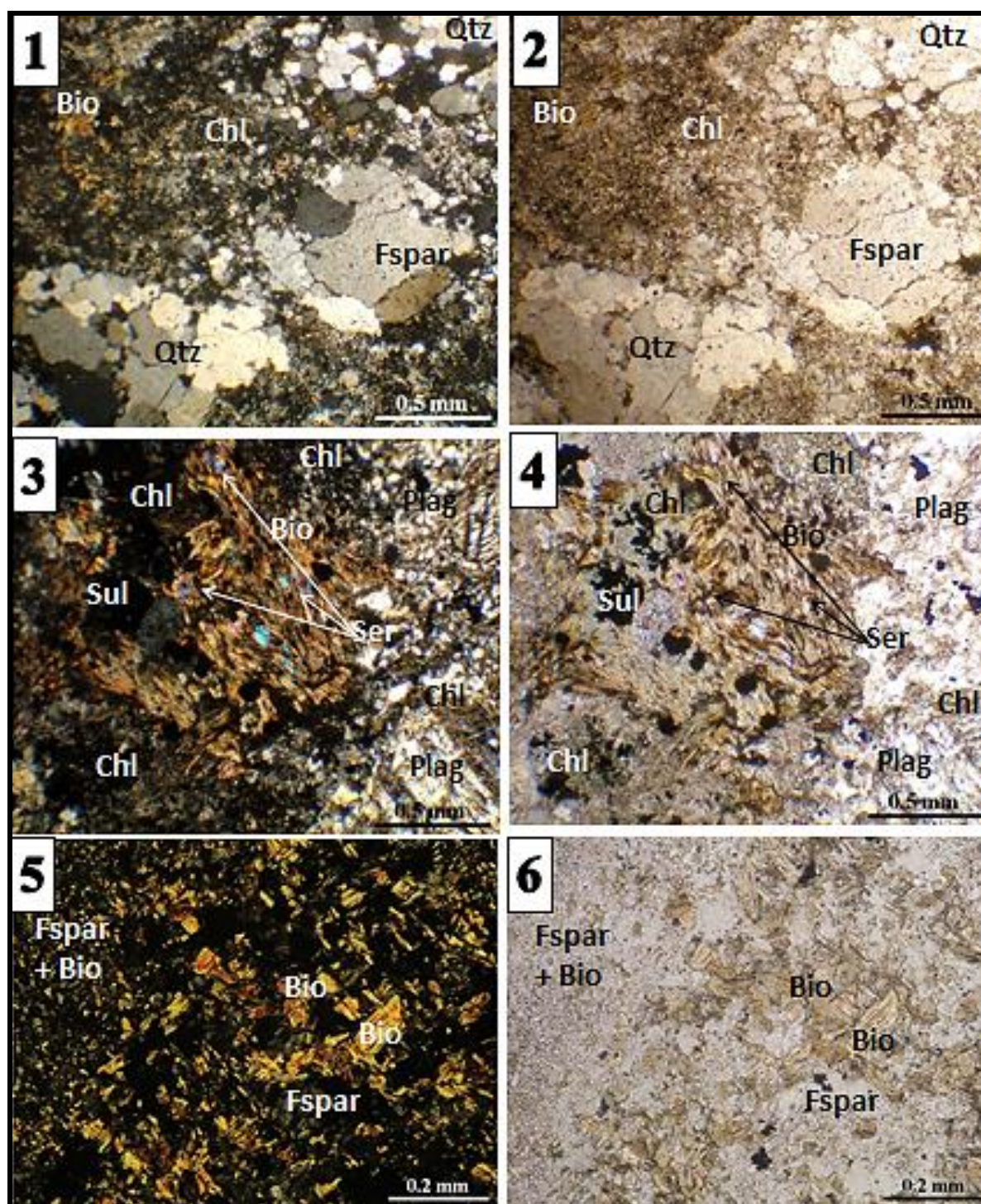


Рис. 3.5. Микрофотографии калиевых метасоматитов в поляризованном (слева: 1, 3, 5) и проходящем (справа: 2, 4, 6) свете.

Примечание: Qtz – кварц, Bio – биотит, Fspar – калиевые полевые шпаты, Plag – плагиоклаз, Ser – серицит, Chl – хлорит, Sul – сульфиды; рудные (черное в проходящем свете) минералы – магнетит, пирит и в единичных случаях халькопирит.

Кварц-магнетит-биотит-калиево-полевошпатовый метасоматит по мелкозернистым диоритам с более поздними хлоритовыми вторичными изменениями представлен на рисунке 3.3 в. Фенокристаллы темноцветных минералов, таких как роговая обманка, полностью замещены биотитом, а по основной массе «клубящимися»

пятнами развиваются калиевые (биотит + калиевый полевой шпат + хлорит) вторичные изменения (рис. 3.5 5, 6). Фенокристаллы кварца и полевого шпата еще сохранились, но основная масса породы замещена биотитом $\pm$ магнетит, а плагиоклаз практически полностью замещен хлоритом (рис. 3.5 1, 2).

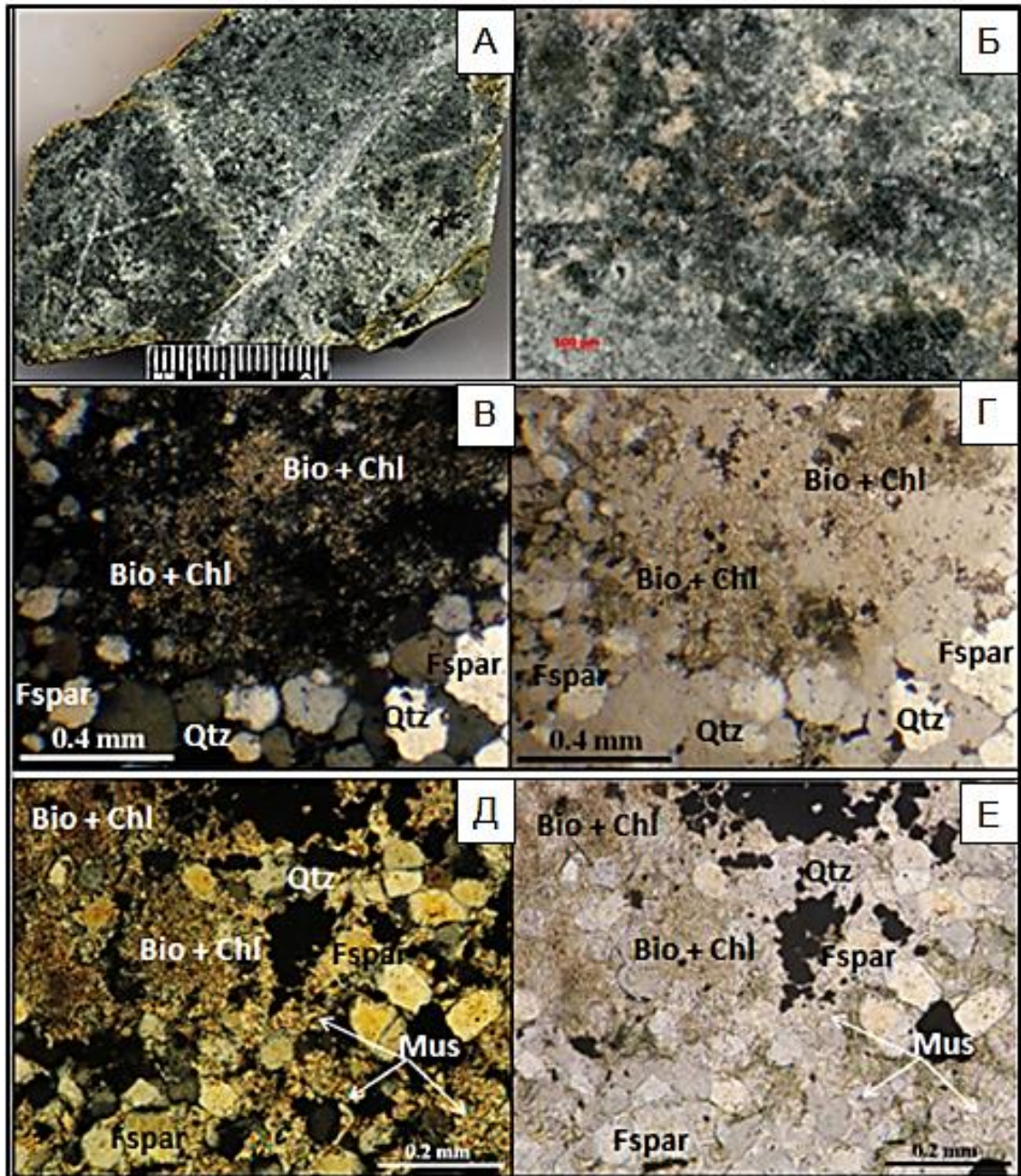


Рис. 3.6. Микрофотографии калиевых метасоматитов по диоритам в поляризованном (слева: В, Д) и проходящем (справа: Г, Е) свете. А, Б – Макрофотографии.

Примечание: Qtz – кварц, Bio – биотит, Fspar – калиевый полевой шпат, Chl – хлорит; рудные (черное в проходящем свете) минералы – магнетит, реже пирит.

Кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты широко распространены на месторождении. В магматических породах образуют пластинообразные тела, а иногда полностью замещают весь объем интрузивного тела и развиваются далее во вмещающих

породах. Кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты всегда оконтуривают калиевые, слагая фланговые зоны шириной от 15 до 450 м, протяженностью до 1000 м.

Макроскопически это породы зеленого цвета с хорошо выраженной реликтовой структурой исходных пород. Основные минералы: хлорит, серицит, кварц. Они могут встречаться в различных соотношениях с преобладанием хлорита в кварц-серицит-хлоритовых разностях (рис. 3.7 б, в, г) или с преобладанием серицита в кварц-хлорит-серицитовых (рис. 3.7 а, д, е). Сопутствующие минералы: эпидот, актинолит, магнетит, титанит, апатит. Сопутствующие сульфидные минералы пирит, халькопирит иногда борнит. Магнетит присутствует в меньшем количестве, чем в калиевых метасоматитах.

Кварц-серицитовые $\pm$ пирит метасоматиты (филлизиты) развиты обычно в приповерхностных частях рудных участков. Макроскопически это породы светло-серого, белого и буровато-серого цвета с хорошо выраженной реликтовой структурой исходных пород. Массивные, иногда пористые, полосчатые за счет сохранения реликтовой слоистости. Под микроскопом породы имеют микролепидогранобластовую, лепидогранобластовую, реликтовую псаммитовую, реликтовую алевритовую и реликтовую порфировидную структуры. Текстуры массивные, сланцеватые, брекчиевидные. Иногда сопровождают пластинообразные тела кварц-серицит-хлоритовых метасоматитов, наращивая их, или замещая. Основные минералы: кварц (20–50%) и серицит (35–70%), второстепенные: карбонат, глинистые. Иногда в небольших количествах отмечаются: лимонит, рутил, лейкоксен, циркон, ярозит, гидрослюда, хлорит, гидратированный биотит, мусковит и алунит. Основной рудный минерал – пирит, второстепенные – халькопирит, магнетит, редкие: молибденит, сфалерит. Часто кварц-серицитовые изменения наложены на хлорит-серицитовые или калиевые метасоматиты и полностью, или частично замещают их (рис. 3.4; 3.7 д, е).

Подобные кварц-серицитовые метасоматиты описаны и на эпитермальных золото-серебряных месторождениях региона (Трушин и др., 2019).

Диорит с калиевыми вторичными изменениями, сменяющимися кварц-серицитовыми изображенный на рисунке 3.4 – пример контакта зон вторичных изменений. Фенокристаллы плагиоклаза частично замещаются серицитом, а темноцветные минералы замещены кварцем и серицитом (рис. 3.8 3, 4). Контакт кварц-сульфидного прожилка с метасоматитом, мощностью 0.5 мм, заполнен серицитом и

глинистыми минералами (иллит $\pm$ каолинит). Также серицит заполняет межзерновое пространство между кристаллами кварца в прожилке (рис. 3.8 1, 2).

В образцах, где отмечается наложение кварц-серицитового метасоматоза биотит большей частью гидратирован, а полевые шпаты часто замещаются серицитом, реже альбитом (рис. 3.5 3, 4).

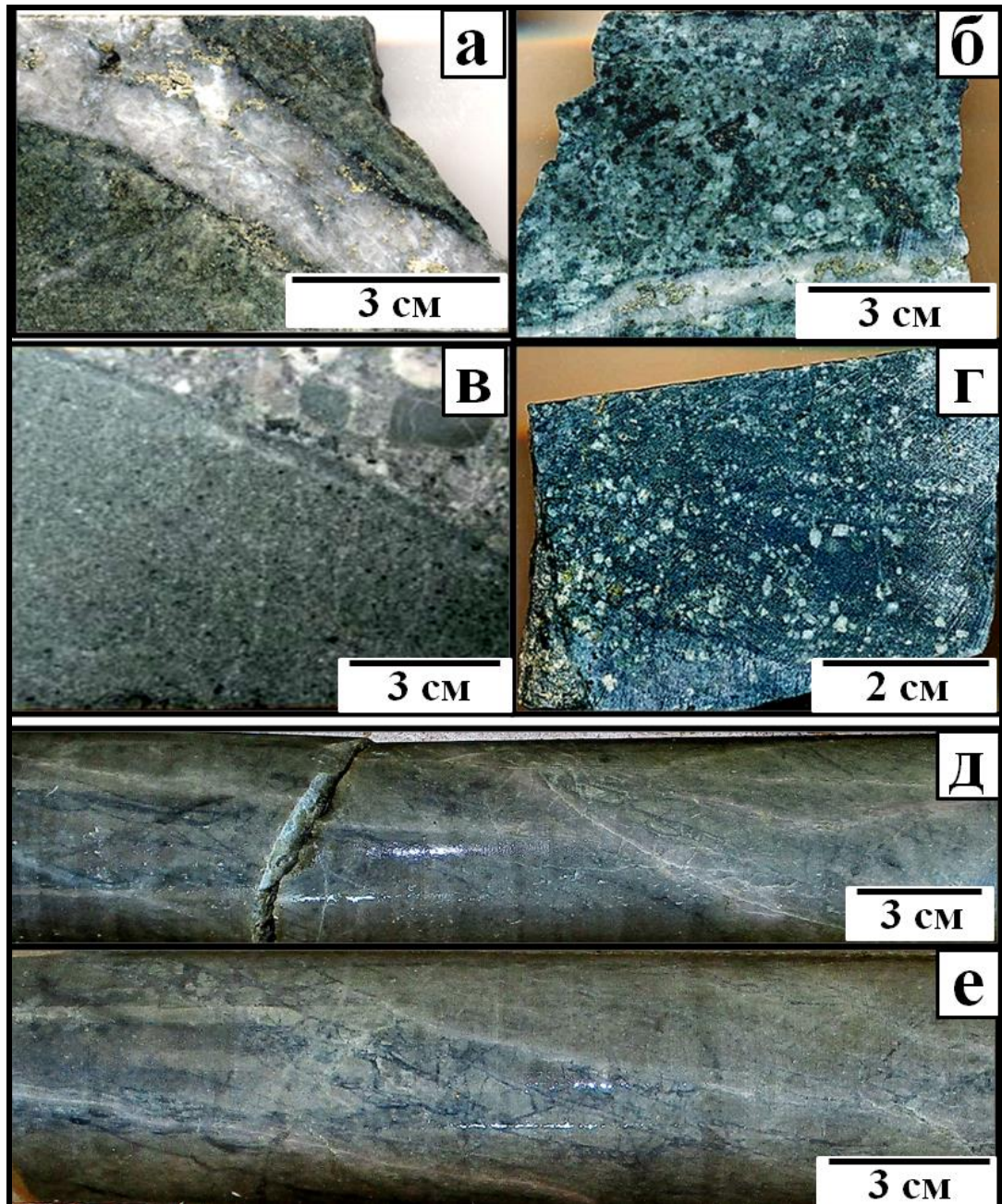


Рис. 3.7. Кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты Малмыжского месторождения: с кварц-сульфидным прожилком и хлоритовыми зальбандами (а); пирит-халькопирит-кварцевый прожилок в метасоматитах по диоритовым порфирирам (б); метасоматиты по дайке мелкозернистых брекчий в более крупной полимиктовой брекчии (в); метасоматиты по диоритам с нитевидными халькопиритовыми прожилками и гнездами (г); кварц-хлорит-серицитовые метасоматиты с магнетит-хлоритовыми и нитевидными сульфидными прожилками развитые «поверх» кварц-магнетит-биотитовых метасоматитов (д, е).

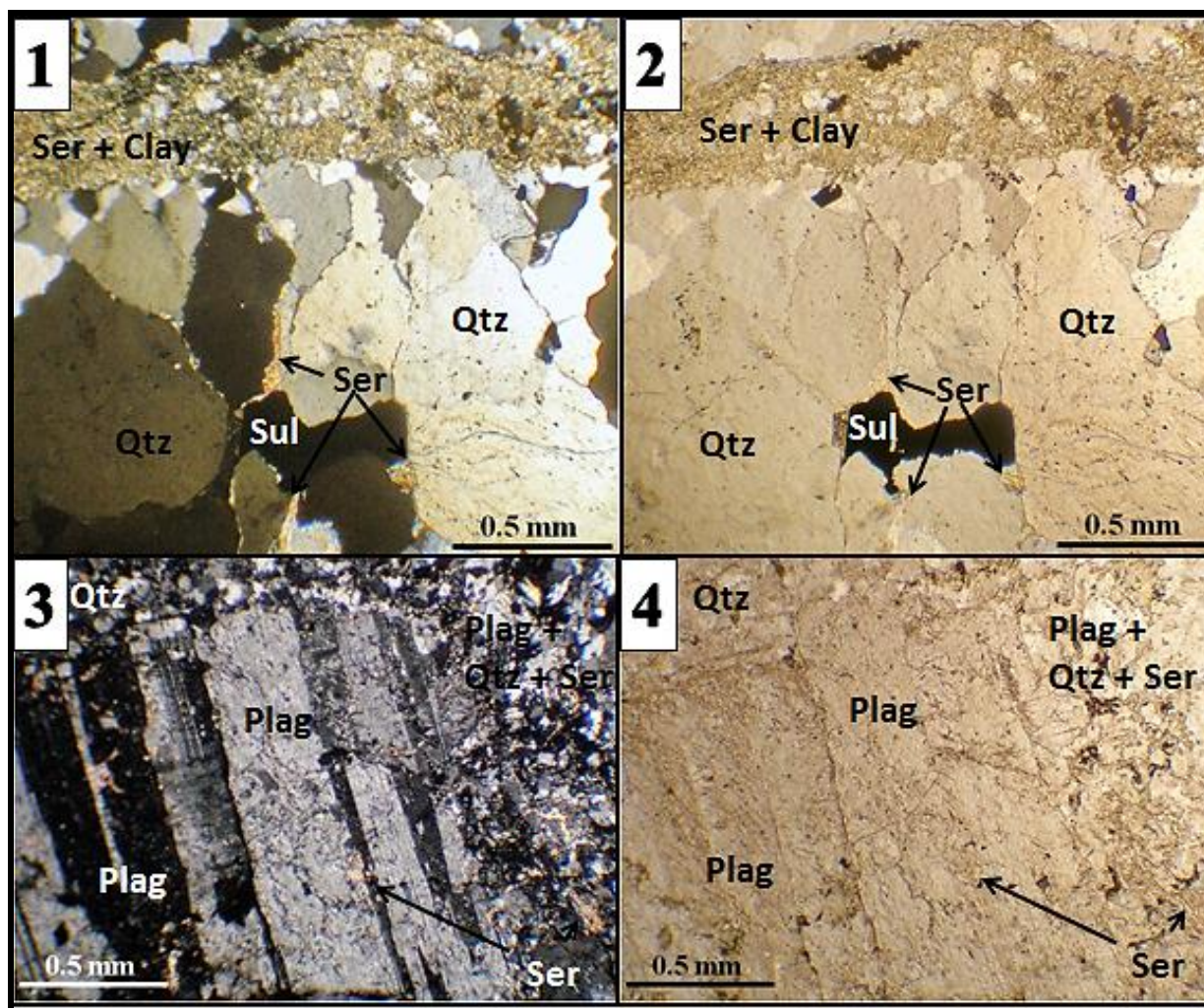


Рис. 3.8. Микрофотографии диорита с кварц-серицитовыми вторичными изменениями (3, 4) и кварц-сульфидным прожилком (1, 2) в поляризованном (слева: 1, 3) и проходящем свете (справа: 2, 4).

Примечание: Qtz – кварц, Plag – плагиоклаз, Ser – серицит, Sul – сульфиды, Clay – глинистые минералы.

Вторичные кварциты (кварц > 50%) установлены на глубоких горизонтах участков Центральный, Свобода и Равнина, где развиты по кварцевым диоритовым порфирирам и диоритам. Породы сложены микрозернистым, существенно, кварцевым агрегатом с кальцитом и хлоритом. На участке Центральном такие метасоматиты с богатыми медными рудами выделяют в кварц-халькопирит-борнитовое «ядро» (рис. 3.20), вскрытое на глубинах 600–950 м.

Монокварциты также описываются вблизи г. Биха О.И. Тухасом. Они имеют реликтовую, порфировую и обломочную вторичную гранобластовую, неравномернотернистую структуру, пористую псевдобрекчиевую текстуру. Породы состоят из кварца 85%, серицита и гидрослюда – составляющих около 5%, рудного минерала и лимонита до 15%. Для монокварцитов характерна пористость, наличие микропрожилков сложенных гребенчатым кварцем и лимонитом. В плане отмечается

приуроченность монокварцевой к осевой части Бихинского массива (Колчина, Тухас, 1970, ф.; Чернявский, Шавкунов, 1976, ф.).

Пропилитовые метасоматиты широко распространены в краевых частях и глубоких горизонтах порфировых центров, в провесах кровли Свободненского и Боккинского интрузивных массивов, в центральной части Малмыжской зоны разломов. Исходные породы представлены обычно осадочными, реже интрузивными комплексами. Основные минералы: хлорит, эпидот, карбонаты; сопутствующие: пирит, актинолит, гематит, гетит.

Слабо гидротермально измененные породы – обширные поля осадочных и интрузивных пород подверженных слабопроявленным метасоматозомю. Во вмещающих (по отношению к метасоматитам) разностях степень изменения закономерно увеличивается с приближением к основным зонам метасоматитов. Особенно это заметно вблизи выходов вторичных кварцитов. На рассмотренные выше разнообразные метасоматические фации нередко накладывается гидротермальная аргиллизация. Процесс аргиллизации выражен в образовании гидромусковита, гидробиотита и, по-видимому, представлен гидрослюдисто-глинистым типом. Образование аргиллизированных пород вероятно связано с регрессивной стадией метасоматоза (Чернявский, Шавкунов, 1976, ф.).

На периферии рудных полей слабо проявлена также карбонатная стадия, вероятно, завершавшая рудный процесс. Она проявляется в карбонатизации самых молодых даек диоритовых порфиров и вмещающих пород, и в развитии по ним карбонатных прожилков (Чернявский, Шавкунов, 1976, ф.).

Зональность, последовательность и глубина формирования различных типов метасоматитов медно-порфировых центров Малмыжского месторождения представляется следующей (от ранних к поздним, от глубинных к мало-глубинным, от центральных к краевым):

- калиевые с пирит-халькопиритовой, реже халькопирит-борнитовой рудной минерализацией;
- кварц-серицит-хлоритовые с пирит-халькопиритовой, редко халькопирит-борнитовой сульфидной минерализацией;
- кварц-серицитовые с золото-полисульфидной минерализацией;

– на флангах и глубоких горизонтах формируются пропилиты в течение всех вышеперечисленных этапов.

Часто наблюдаемые случаи наложения поздних минеральных ассоциаций на ранние (рис. 3.4; 3.7 д, е) свидетельствует о значительной степени телескопирования разных типов метасоматических изменений в породах месторождения.

3.2.1. Геохимическая характеристика метасоматитов

Для петрохимических исследований были отобраны метасоматиты, образованные по породам, наиболее распространенным на территории Центрального участка месторождения (рис. 3.9). Они представлены калиевыми (биотит-магнетитовыми и калишпатовыми), хлорит-серицитовыми, кварцевыми, кварц-серицитовыми разностями. Для сравнения используются слабо измененные разности, отобранные из дайки диоритовых порфиритов примерно в 1 км от Центрального участка, а также кварциты из кварц-халькопирит-борнитового «ядра» (глубина 610 м).

Исследуемые метасоматиты сменяют друг друга, образуя зональность, которая является характерной для месторождений данного типа. На месторождении метасоматоз проявлен довольно интенсивно, о чем свидетельствует ряд последовательных зон с тенденцией к образованию резких границ с уменьшением числа сосуществующих минералов.

Подвижность многих компонентов меняется в зависимости от анионного состава раствора. Так, сера повышает инертность Fe, фтор – Ca, углекислота – Ca, Mg, Fe в связи с отложением, соответственно, пирита, флюорита, карбонатов. При высокой щелочности растет подвижность Si и Al по сравнению с Mg и Fe (Граменицкий и др., 2000). Так что ряды подвижности варьируют с изменением состава и насыщенности растворов (Антипин, Макрыгина, 2006).

Исследование осложняется тем, что метасоматические изменения в процессе формирования месторождения неоднократно накладывались друг на друга. Для настоящей работы были выбраны образцы с преобладанием одного из типов вторичных изменений над остальными.

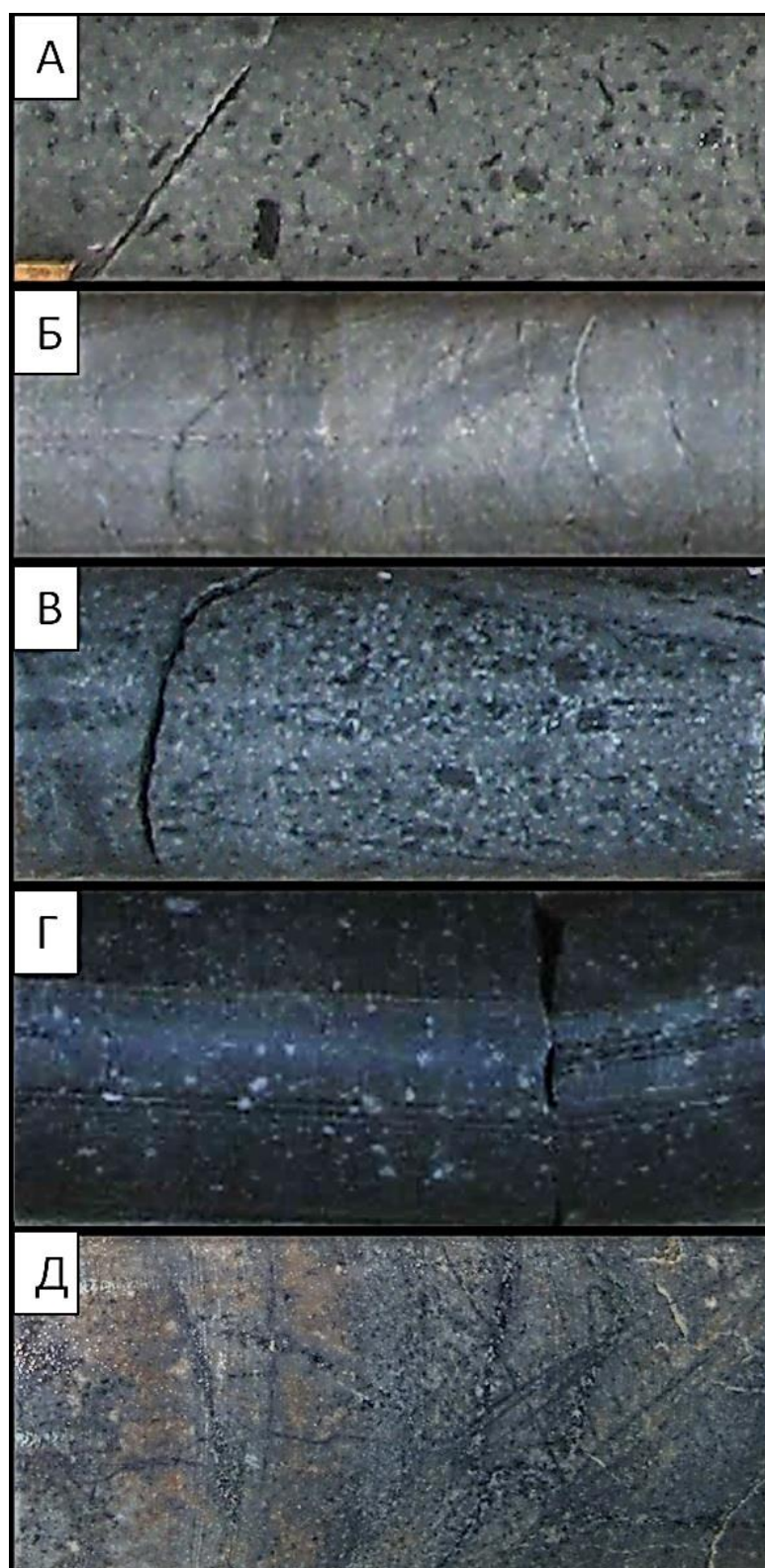


Рис. 3.9. Метасоматиты Центрального участка: слабоизмененные диоритовые порфиры (а); кварц-серицитовые метасоматиты по диоритам (б); окварцованные диоритовые порфиры (в); диориты с хлорит-серицитовыми вторичными изменениями (г); калиевые (кварц-калиево-полево-шпатовые) метасоматиты по диоритовым порфиритам и диоритам (д).

На рисунке 3.10 – вариации второстепенных элементов Sr и La относительно K_2O . Содержания стронция в метасоматитах близки и преобладают содержания 50–150 г/т. В калиевых (кварц-калиевый полевой шпат-биотитовых) метасоматитах по диоритовым

порфирам и кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах по диоритам и иногда диоритовым порфиритам содержания стронция ниже ($Sr < 50$ г/т). Такие же низкие содержания стронция и в слабоизмененных разностях диоритовых порфиритов ($Sr < 20$ г/т). Вероятно, что привнос стронция происходил на пострудных, более низкотемпературных стадиях метасоматоза. Доказательством этому служит отсутствие стронция в кварцитах, а при полевом описании керна в пострудных низкотемпературных прожилках неоднократно отмечался сульфат стронция – целестин ($SrSO_4$).

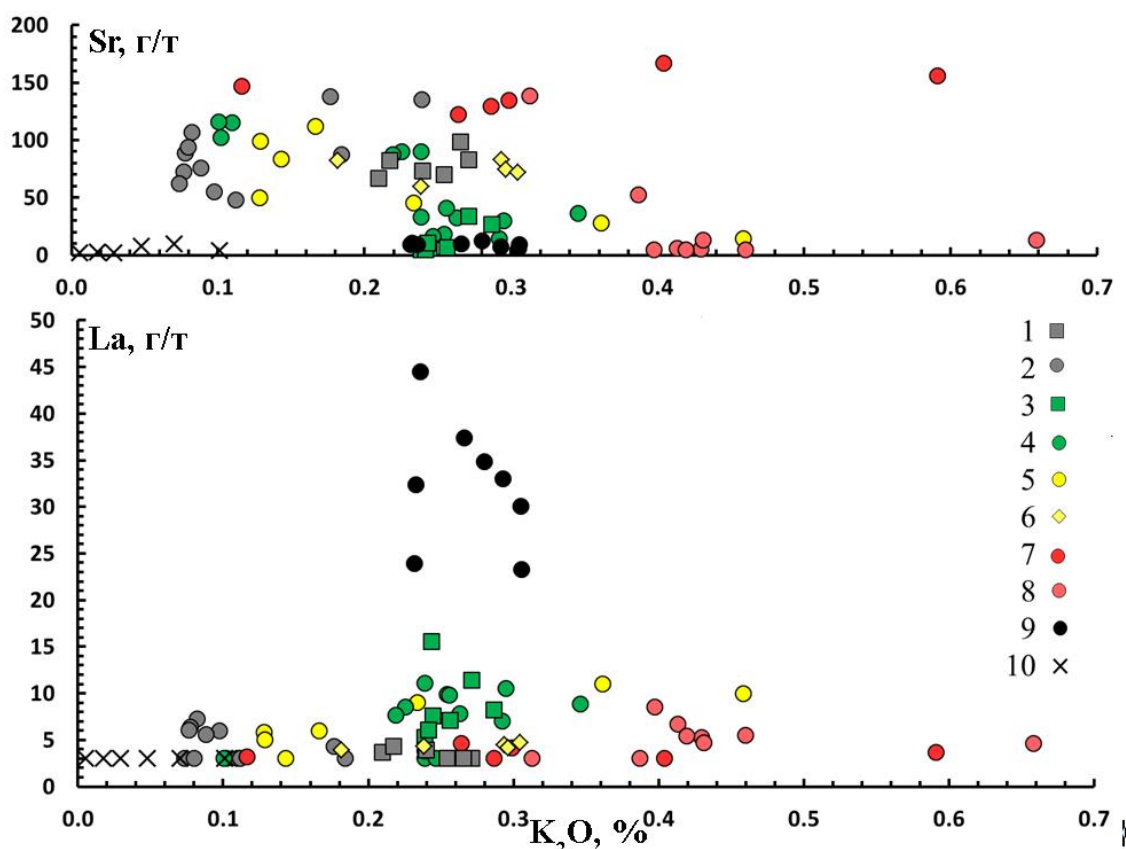


Рис. 3.10. Вариации второстепенных элементов Sr и La относительно K_2O .

Примечание: окварцованные диориты (1) и диоритовые порфиры (2), хлорит-серицитовые метасоматиты по диоритам (3) и диоритовым порфиритам (4), филлизиты по диоритовым порфиритам (5) и песчаникам (6), калиевые – биотит-магнетитовые (7) и калиево-полевошпатовые (8), слабоизмененные диоритовые порфиры (9), кварциты (10).

Содержание La в слабоизмененных диоритовых порфиритах колеблется от 23 до 45 г/т. В метасоматитах различных зон значительной разницы в содержаниях не наблюдается (не превышает 15 г/т). Очевидно, что La был вынесен из пород и скорее всего, что также как и привнос стронция это произошло в результате пострудных преобразований.

На рисунках 3.11 и 3.12 – графики трендов увеличений и потерь содержания основных породообразующих оксидов различных зон вторичных изменений.

Существенное увеличение $\text{FeO}_{\text{общ}}$ (11.58%*) наблюдается для калиевых (биотит-магнетитовых и калиево-полевошпатовых) метасоматитов и хлорит-серицитовых метасоматитов по диоритам. На схеме Р. Силлитое калиевые вторичные изменения располагаются в самом центре системы и совпадают с $\text{Cu-Fe}\pm\text{Au}\pm\text{Mo}$ зоной (рис. 1.4; Sillitoe, 2010). Эта зона характеризуется обилием прожилков и рассеянных рудных железосодержащих минералов: пирит, халькопирит, борнит, магнетит. Содержание $\text{FeO}_{\text{общ}}$ в окварцованных равномерно раскристаллизованных диоритах также повышено. Это может быть связано и с наличием железосодержащих минералов в прожилках. В равномерно раскристаллизованных диоритах с кварц-хлорит-серицитовыми вторичными изменениями наоборот содержания $\text{FeO}_{\text{общ}}$ меньше, чем в слабоизмененных диоритовых порфиритах. Вероятно, это связано с разницей в составах протолитов. Тренд Al_2O_3 для биотит-магнетитовых метасоматитов по диоритовым порфирирам (3.07%*) демонстрирует увеличения содержаний. Минералогически это можно охарактеризовать присутствием большого количества содержащего алюминий биотита. Для кварц-хлорит-серицитовых метасоматитов по диоритовым порфирирам изменений концентрации алюминия не отмечается, а в кварц-хлорит-серицитовых метасоматитах по диоритам Al_2O_3 меньше чем в слабо измененных диоритовых порфиритах, вероятнее это связано с составом протолита.

Влияние на вариации в содержаниях CaO (0.19%*) вероятнее оказывают пострудные процессы, при которых происходило заполнение трещин низкотемпературными минералами, главным образом – глинистыми минералами и кальцитом. И именно об их развитии в различных зонах вторичных изменений можно судить на графиках трендов увеличений и потерь содержания основных породообразующих оксидов.

На рисунках 3.11 и 3.12 тренды увеличений и потерь породообразующих оксидов – MgO (0.72%*), K_2O (0.27%*), P_2O_5 (0.10%*), Na_2O (0.01%*) и TiO_2 (0.14%*) изменяются менее интенсивно, но обнаруживают сходную закономерность с изменениями трендов железа и алюминия – увеличиваясь в зонах высокотемпературных калиевых изменений. Лишь для MnO (0.24%*) прослеживается отличная закономерность. Пониженные содержания марганца наблюдаются в хорошо раскристаллизованных диоритах, а также

* - среднее содержание оксида в слабо измененных диоритовых порфиритах

кварцевых и биотит-магнетитовых метасоматитах по диоритовым порфирирам. Увеличение MnO отмечается в диоритовых порфирирах с кварц-хлорит-серицитовыми, кварц-серицитовыми и калиево-полевошпатовыми вторичными изменениями. Наиболее инертный оксид – P_2O_5 , в меньшей степени Na_2O и TiO_2 .

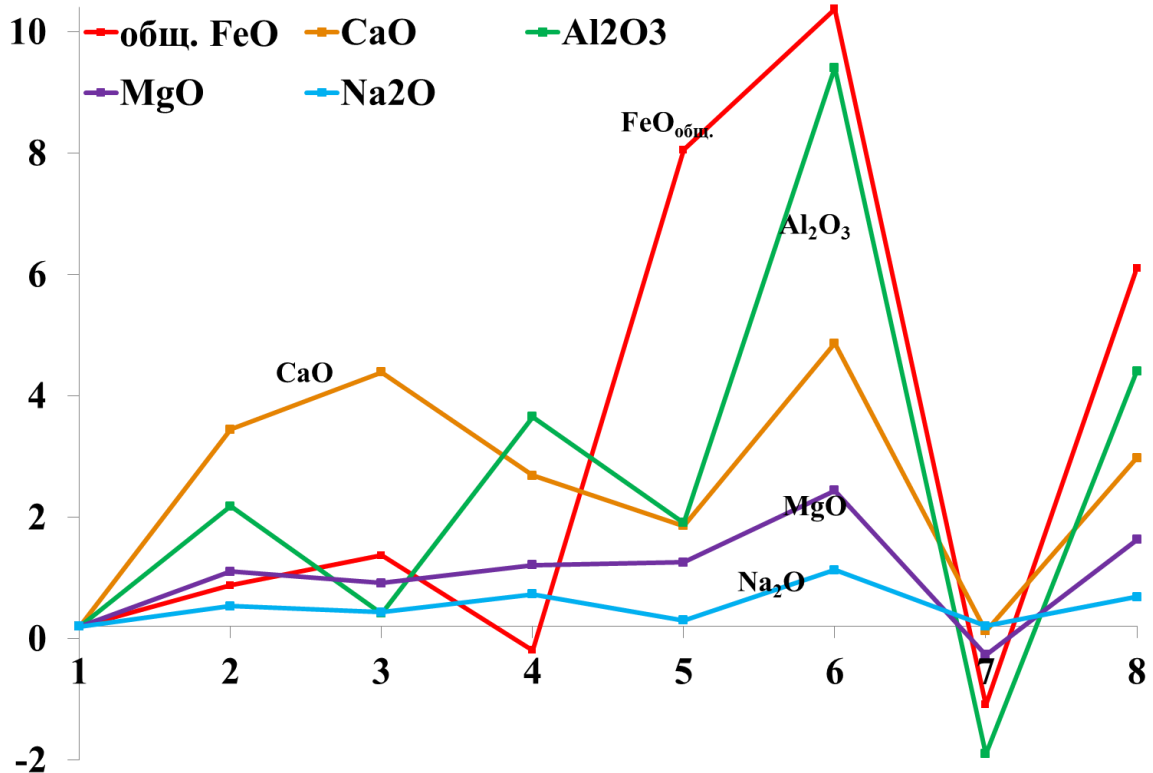


Рис. 3.11. Вариации содержаний основных породообразующих оксидов различных зон вторичных изменений: окварцованные диориты (8) и диоритовые порфириды (4), кварц-хлорит-серицитовые по диоритам (7) и диоритовым порфирирам (3), филлизиты по диоритовым порфирирам (2) и калиевые – биотит-магнетитовые (6) и калиево-полевошпатовые (5). По вертикали – разница в весовых процентах между оксидами измененных зон и слабоизмененных диоритовых порфиритов (1). Величины, характеризующие каждую зону вторичных изменений, представляют собой среднее арифметическое ($n = 68$) химических анализов: $n_1 = 8$; $n_2 = 6$; $n_3 = 11$; $n_4 = 7$; $n_5 = 7$; $n_6 = 14$; $n_7 = 6$; $n_8 = 9$.

Сравнивая тренды увеличений и потерь основных породообразующих оксидов, наблюдается сходство для окварцованных диоритов и диоритовых порфиритов. Различия отмечаются лишь в концентрациях железа и калия. В диоритах их содержания больше чем в диоритовых порфирирах. Причиной может служить как состав протолита, так и удаление от зон высокотемпературных калиевых метасоматитов. Между составами основных породообразующих оксидов в кварц-хлорит-серицитовых метасоматитах по диоритам и диоритовым порфирирам также наблюдается сходство. Можно отметить лишь незначительное уменьшение содержаний оксидов в хорошо раскристаллизованных диоритах, но это вероятно связано с составами протолитов. Значительная разница между

ними наблюдается лишь в содержаниях CaO и MnO, вероятно связанных с более поздними преобразованиями.

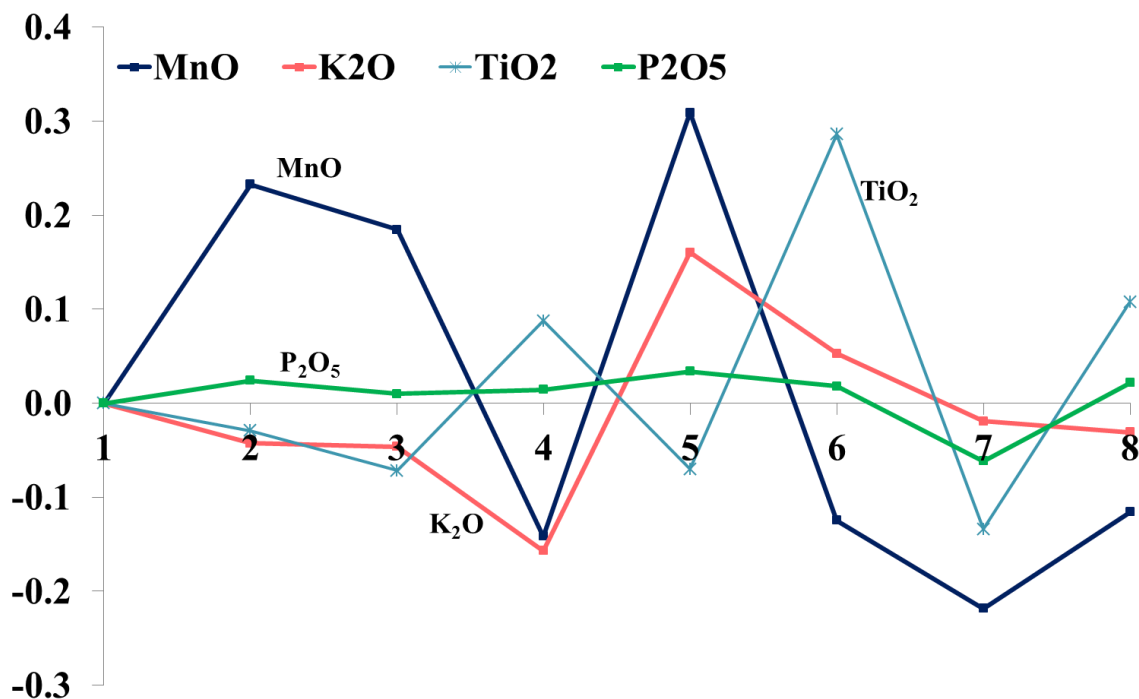


Рис. 3.12. Вариации содержаний основных породообразующих оксидов различных зон вторичных изменений: окварцованные диориты (8) и диоритовые порфириды (4), кварц-хлорит-серицитовые метасоматиты по диоритам (7) и диоритовым порфиридам (3), филлизиты по диоритовым порфиридам (2) и калиевые – биотит-магнетитовые (6) и калиево-полевошпатовые (5). По вертикали – разница в весовых процентах между оксидами измененных зон и слабоизмененных диоритовых порфиритов (1). Величины, характеризующие каждую зону вторичных изменений, представляют собой среднее арифметическое ($n=68$) химических анализов: $n_1 = 8$; $n_2 = 6$; $n_3 = 11$; $n_4 = 7$; $n_5 = 7$; $n_6 = 14$; $n_7 = 6$; $n_8 = 9$.

Сравнительный анализ данных петрогеохимического изучения метасоматитов показал существенные различия геохимических типов, что является отражением метасоматической зональности.

3.3. Главные рудные минералы

3.3.1. Пирит, магнетит и пирротин

Пирит – сквозной и наиболее распространенный сульфидный минерал, наблюдается в продуктах всех стадий. Он широко распространен на всех участках месторождения: на участках Центральный, Долина и Свобода обычно содержится около 1–5% пирита в рудах (иногда до 15%), на участке Равнина 0.5–2.5% (иногда до 9%).

На месторождении пирит представлен зернами различного размера от нескольких десятков микронов до нескольких миллиметров (рис. 3.13, 3.14, 3.17). Наиболее ранние его выделения представлены крупными корродированными кристаллами и

псевдоморфозами по магнетиту (рис. 3.13 б, 3.19 г). Такой пирит практически не содержит примесей (табл. 3.1) на уровне чувствительности ЭДС-анализа, редко отмечаются незначительные содержания титана до 0.3 мас. %.

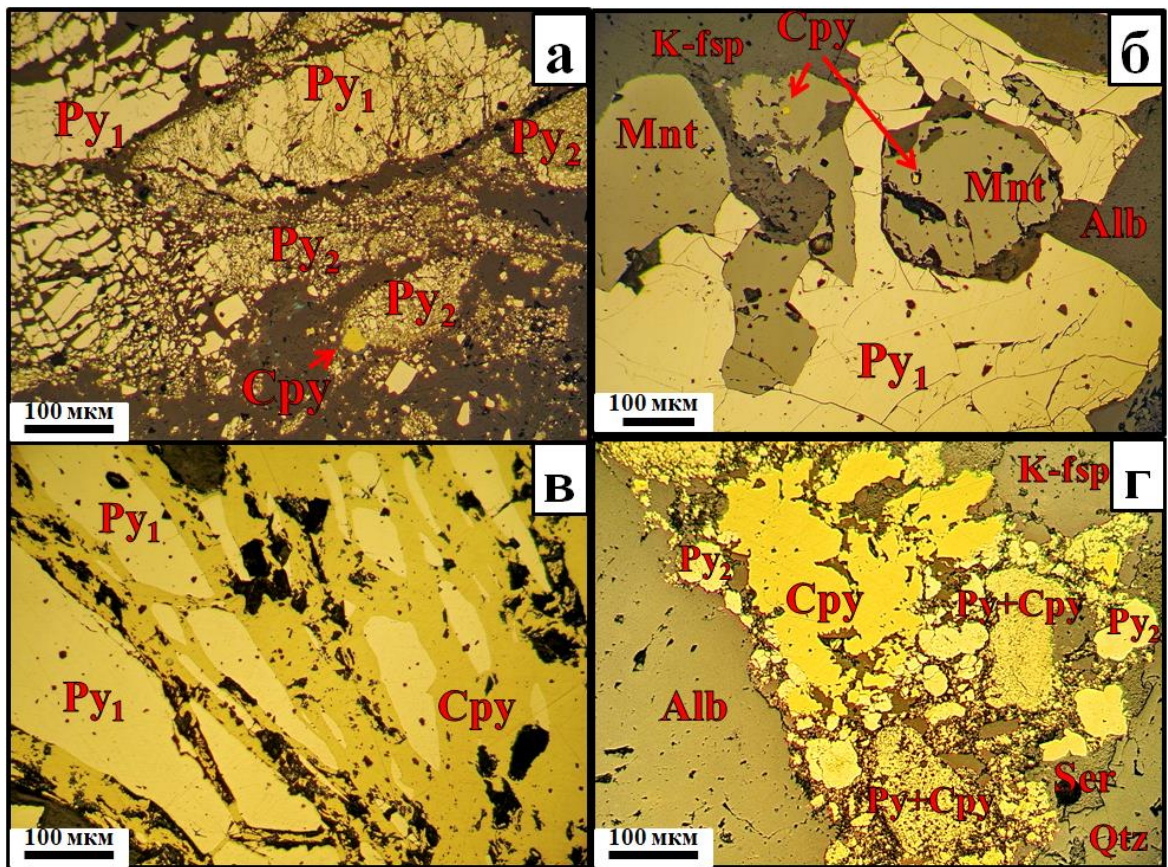


Рис. 3.13. Ранний пирит (Py_1) и поздний пирит (Py_2) при наложении серицитовых вторичных изменений на ранние кварц-серицит-хлоритовые (а); гнездовидная вкрапленность раннего пирита в ассоциации с магнетитом, в котором наблюдаются включения халькопирита (Cpy) (б); пирит-халькопиритовый прожилок, где халькопирит заполняет пространство между частями раздробленного более раннего зерна пирита (в); поздний пирит в ассоциации с халькопиритом образовавшийся, вероятно, при наложении кварц-серицитового метасоматоза (г).

Примечание: Alb – альбит; Ser – серицит, Qtz – кварц, K-fsp – калиевый полевой шпат.

Пирит тесно связан с процессами хлоритизации и серицитизации. Встречается в виде тонко рассеянной вкрапленности в основной массе метасоматитов (рис. 3.11 г, к; 5.12 к) или в виде гнезд, замещающая вместе с хлоритом и халькопиритом темноцветные порфиновые вкрапленники протолита (рис. 3.11 ж, 3.12 ж). Также пирит часто встречается в прожилках и жилах всех типов. Он образует вкрапленность и массивные скопления кристаллов, чаще это кубы осложненные гранями пентагондодекаэдра и октаэдра (рис. 3.17). Часто они корродированны, а полости заполнены более поздними сульфидами (рис. 3.13 б, 3.17) и/или теллуридами, селенидами, сульфосолями. В таких кристаллах отмечается примесь меди до 1.4 мас. % (табл. 3.2), реже цинка и свинца до 2.7 мас. %, вероятно, связанная с присутствием микровключений других сульфидов. Также

выделяется поздний пирит, связанный с эпитермальной минерализацией. Он часто образует колломорфные агрегаты, реже кубические кристаллы, и иногда содержит примесь мышьяка от 0.3 до 3.4 мас.% (рис. 3.17 б, табл. 3.2).

Таблица 3.1. Химический состав и формульные коэффициенты раннего пирита (Py_1).

№	Образец	Содержания в мас. %			Формульные коэффициенты	
		S	Fe	Сумма	S	Fe
1	MD32-1	52.87	47.29	100.16	1.98	1.02
2	MD41-1	53.28	46.52	99.81	2.00	1.00
3	MD41-1	53.40	47.02	100.42	1.99	1.01
4	MD41-633	53.82	46.50	100.32	2.01	0.99
5	MD 42-1	53.40	47.41	100.81	1.99	1.01
6	MD43-2	52.92	46.94	99.86	1.99	1.01
7	MD43-2	52.88	47.21	100.09	1.98	1.02
8	MD44-4	53.99	46.53	100.52	2.01	0.99
9	MD45-1	53.20	47.06	100.26	1.99	1.01
10	MD 49-1	53.40	46.75	100.14	2.00	1.00
11	MD 51-1	53.45	46.58	100.03	2.00	1.00
12	MD 51-1	53.48	46.47	99.95	2.00	1.00
13	MD 51-1	53.01	47.08	100.09	1.99	1.01
14	MD 51-1	53.24	46.85	100.09	1.99	1.01
15	MD51-1	52.63	47.23	99.85	1.98	1.02
16	MD166-497	53.66	46.45	100.11	2.00	1.00
17	MD142-205.5	53.77	46.30	100.06	2.01	0.99
18	MD142-205.5	53.32	46.57	99.89	2.00	1.00
19	99891/141	53.13	47.06	100.18	1.99	1.01
20	99891/141	53.69	46.27	99.96	2.01	0.99
21	99891/141	53.13	46.73	99.86	1.99	1.01

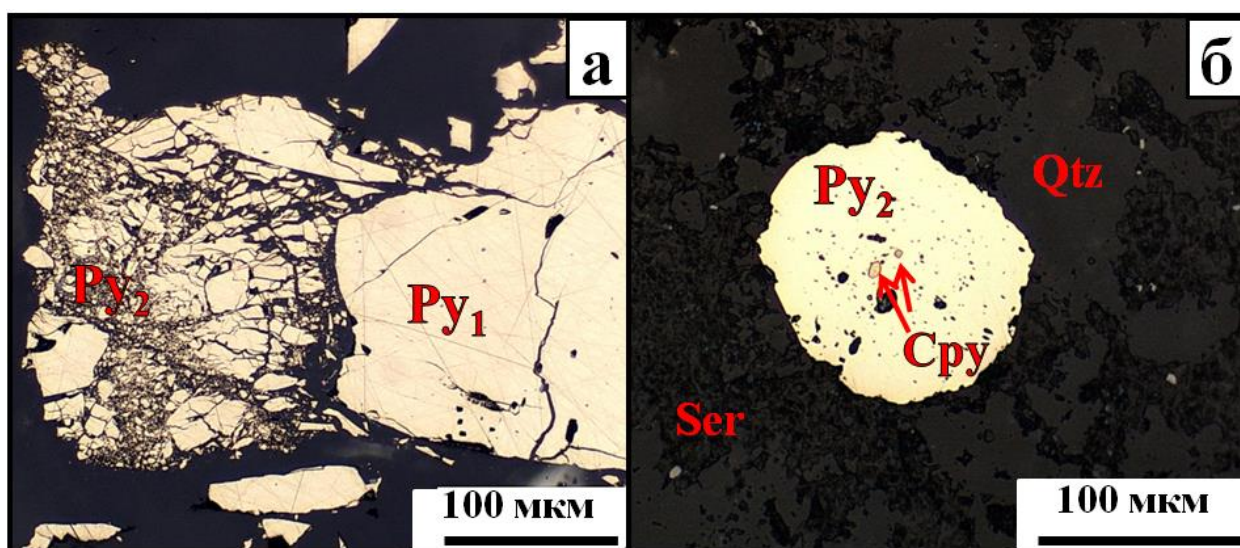


Рис. 3.14. Поздний пирит (Py_2), вероятно, сформировавшийся при наложении кварц-серицитового метасоматоза (а), а также поздний пирит с включениями халькопирита (б) из зоны филлизитовых метасоматитов. Примечание: Qtz – альбит, Ser – серицит, Cpy – халькопирит.

Таблица 3.2. Химический состав и формульные коэффициенты позднего пирита (Py₂).

№	Образец	Содержания в мас. %					Формульные коэффициенты			
		S	Fe	Cu	As	Сумма	S	Fe	Cu	As
1	MD32-1	52.65	46.80	-	0.44	99.89	1.98	1.01	-	0.01
2	MD32-1	51.86	45.95	-	1.05	98.86	1.98	1.01	-	0.02
3	MD32-1	53.30	46.09	-	1.11	100.49	1.99	0.99	-	0.02
4	MD32-1	50.94	43.82	2.07	1.77	98.61	1.96	0.97	0.04	0.03
5	MD32-1	52.65	46.36	-	0.53	99.55	1.99	1.00	-	0.01
6	MD32-1	53.05	46.53	1.00	-	100.59	1.98	1.00	0.02	-
7	MD32-1a	52.18	46.38	-	0.55	99.12	1.98	1.01	-	0.01
8	MD41-2	51.68	45.37	-	0.50	97.55	1.99	1.00	-	0.01
9	MD44-4	54.01	45.95	0.91	-	100.87	2.00	0.98	0.02	-
10	MD45-1	53.94	46.84	-	0.68	101.46	1.99	0.99	-	0.01
11	MD166-497	50.96	46.01	-	3.02	100.00	1.94	1.01	-	0.05
12	MD166-497	51.96	45.47	-	2.58	100.00	1.97	0.99	-	0.04
13	MD166-497	51.33	45.29	-	3.38	100.00	1.95	0.99	-	0.06
14	99891/141	52.71	45.64	-	0.24	98.59	2.00	0.99	-	-

Магнетит широко распространен в рудах месторождения. На участке Центральный магнетит встречается практически постоянно 1.0–5.0% (иногда до 10%), на участке Равнина 0.5–6.0%, на участке Свобода 0.1–6.0%. В рудах участка Долина магнетит встречается обычно в интрузивных образованиях 1.0–5.0%, в осадочных породах его содержание не более 0.3% (Игнатъев и др., 2015, ф.).

Магнетит относится к ранним минералам и образует диффузные полосы замещения в калиевых метасоматитах, а также мощных кварц-магнетитовые жилы или нитевидные магнетитовые прожилки. Он часто ассоциирует с медной минерализацией на участках Центральный и Свобода, но, по-видимому, имеет меньшее значение на участках Долина и Равнина. Здесь он либо находится в ассоциации с крупными кристаллами халькопирита и пирита, и/или полости и каверны в нем заполняются более поздними халькопиритом и борнитом ± халькозин (рис. 3.15 а–г, е).

Большое количество магнетита, связанного с ранними этапами формирования порфировых руд, свидетельствует об окислительной природе исходных магм, что является одним из важных условий для образования порфировых месторождений богатых благородными металлами (Economou-Eliopoulos, 2017).

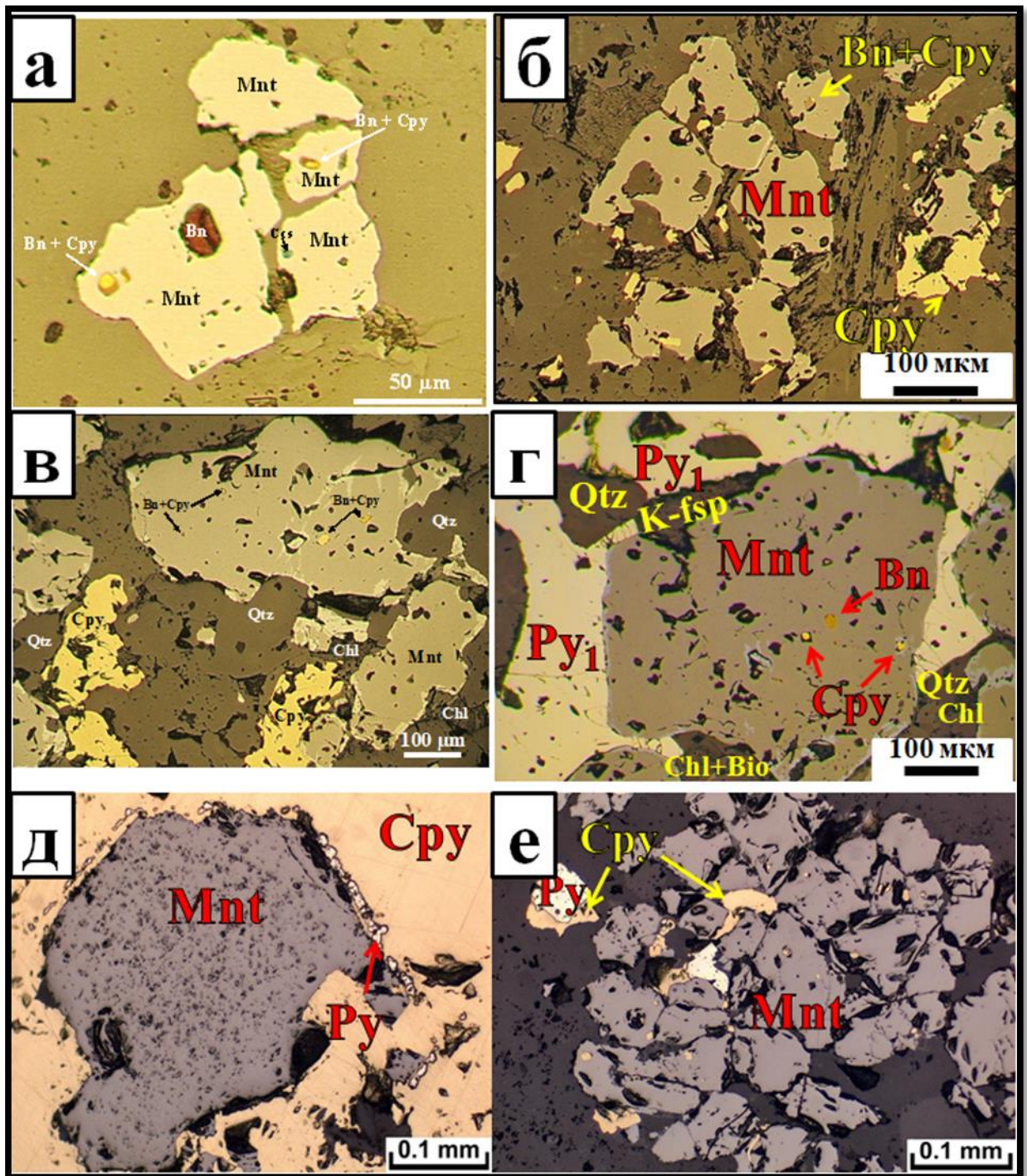


Рис. 3.15. Магнетит-халькопиритовая ассоциация в рудах Малмыжского месторождения (Центральный участок): а-г. вкрапленный магнетит (Mnt) с включениями халькопирита (Cpy), борнита (Bn) и халькозина (Ccs); д. включение магнетита в халькопирите окруженные пиритовой (Py) каймой; е. магнетит в ассоциации с более поздними сульфидами – пиритом и халькопиритом, заполняющими каверны и полости между зернами.

Пирротин на Малмыжском месторождении встречается редко. Он установлен в виде вкрапленных зерен неправильной формы заполняющих пустоты в более раннем пирите (рис. 3.16). В таких пустотах он ассоциирует с халькопиритом. Наряду с поздним халькопиритом и пирротинном, пустоты в таких зернах пирита также заполняют

науманит и селенистый галенит. Такая поздняя минерализация, вероятно, связана с кварц-серицитовыми вторичными изменениями. Химический состав и формульные коэффициенты пирротина приведены в таблице 3.3.

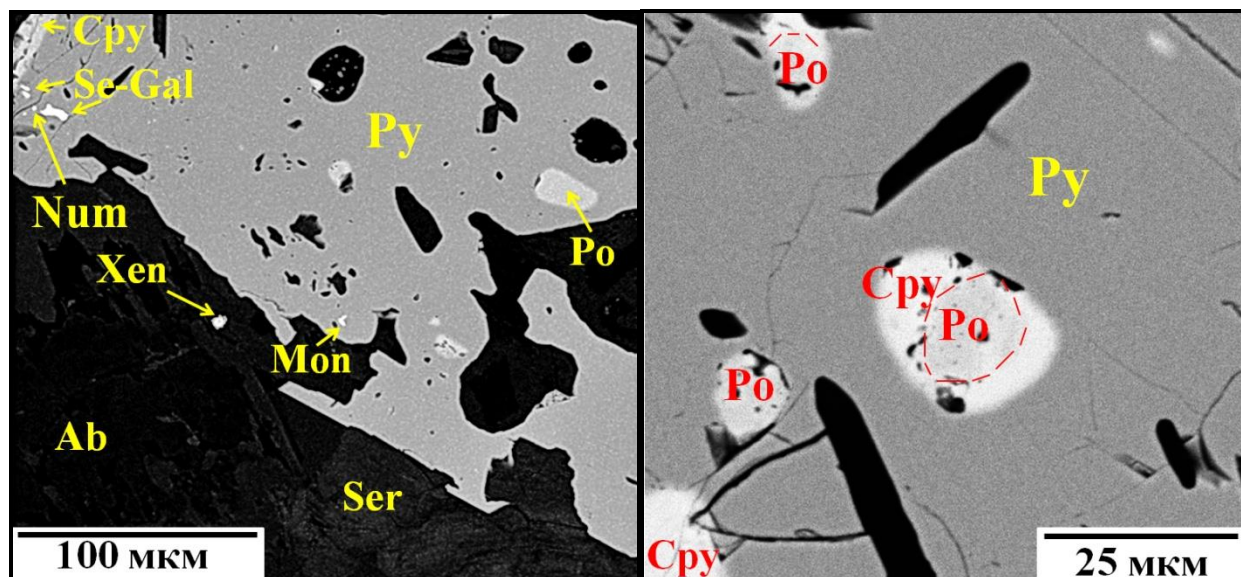


Рис. 3.16. Пирит (Py) из зоны кварц-серицитовых вторичных изменений с включениями пирротина (Po) и халькопирита (Cpy), а также селенистого галенита (Se-Gal), науманита (Num) и монацита-(Ce) (Mon). Примечание: Ab – альбит; Ser – серицит.

Таблица 3.3. Химический состав и формульные коэффициенты пирротина.

№	Содержания в мас. %				Формульные коэффициенты	
	Образец	S	Fe	Сумма	S	Fe
1	MD51-1	38.07	60.69	98.77	1.04	0.96
2	MD51-1	37.76	60.66	98.42	1.04	0.96
3	MD51-1	38.42	60.54	98.96	1.05	0.95
4	MD 49-1	38.54	61.01	99.55	1.05	0.95

Используя Т-х (Fe) имитационное прямолинейное уравнение $y = -201.22x + 9854.32$, где y – температура, x – атомный процент Fe (Arnold, 1969), были рассчитаны температуры кристаллизации пирротина. Результаты показывают, что температуры кристаллизации пирротина колеблются от 200 до 296°C, со средним значением 252°C, а $\log fS_2 \approx 12.5$, что указывает на формирование пирротина в условиях средне-низких температур (характерных для эпитепимального LS минералообразования).

3.3.2. Минералы меди

Минералы системы Cu-Fe-S связаны с широким спектром рудных месторождений, таких как вулканогенно-осадочные, железо-окисно-золото-медные (IOCG), высокотемпературные медно-порфировые и др. (Robb, 2004). В некоторых

месторождениях сульфиды меди и железа также часто связаны с самородным золотом (Williams et al. 2005). В системе Cu-Fe-S известен 31 минеральный вид. Наиболее часто встречающиеся из них на медно-порфировых месторождениях изображены на рисунке 3.17, а также минералы системы Cu-Fe-S проанализированные на Малмыжском месторождении в рамках данного исследования.

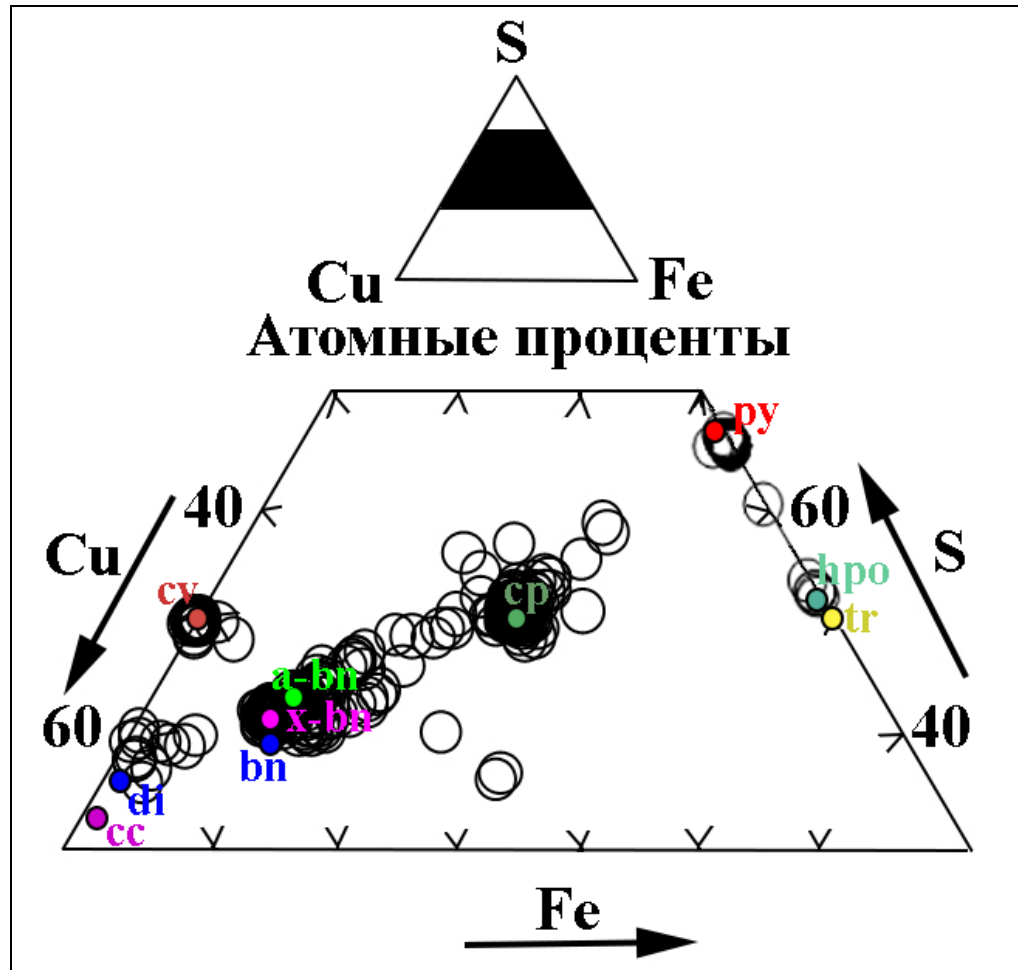


Рис. 3.17. Минералы системы Cu-Fe-S Малмыжского месторождения (черные окружности) и типичные минералы данной системы (по Cabri, 1973; Vaughan, Craig 1978).

Примечание: cc – халькозин, di – дигенит, bn – борнит (x-bn, a-bn), cv – ковеллин, sp – халькопирит, tr – троилит, hpo – гексагональный пирротин, py – пирит.

По составу, физическим свойствам и особенностям распространения выделяются два ряда: халькозин-дигенитовый (Cu_2S – $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) – высокомедистые сульфиды, и джирит-ковеллиновый ($\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ – CuS) – маломедистые сульфиды (Габлина, 2008). Высокомедистые минералы не устойчивы в экзогенной обстановке, т.к. присутствие даже небольшого количества кислорода приводит к окислению и выносу меди. Большая часть этих минералов системы Cu-Fe-S имеет нестехиометрический состав (отношение

медь-сера варьирует от 2 до 1). Это связано с частичным переходом меди из одновалентного состояния в двухвалентное при ее окислении (в присутствии кислорода).

3.3.2.1. Халькопирит

Халькопирит – основной промышленный рудный минерал месторождения. Также, как и пирит, он является «сквозным» минералом и преобладает в рудах с кварц-хлорит-серицитовыми и кварц-серицитовыми метасоматитами. Часто наблюдаются ранние ассоциации халькопирита с пиритом и магнетитом (рис. 3.13 б, 3.15). Он представлен зернами от первых десятков микрон до нескольких миллиметров и образует тонкую вкрапленность в основной массе метасоматитов. Нередко отмечаются гнезда размерами до 3 см сложенные хлоритом, пиритом, халькопиритом и магнетитом.

Халькопирит широко распространен на всех участках месторождения (Игнатьев и др., 2015, ф.): на участке Центральный обычно содержится 0.1–1.5% халькопирита в рудах (иногда до 4%), на участке Равнина 0.1–1.5%, в рудах участка Долина 0.1–1.0% (до 3%), на участке Свобода 0.1–0.5% (редко до 2%).

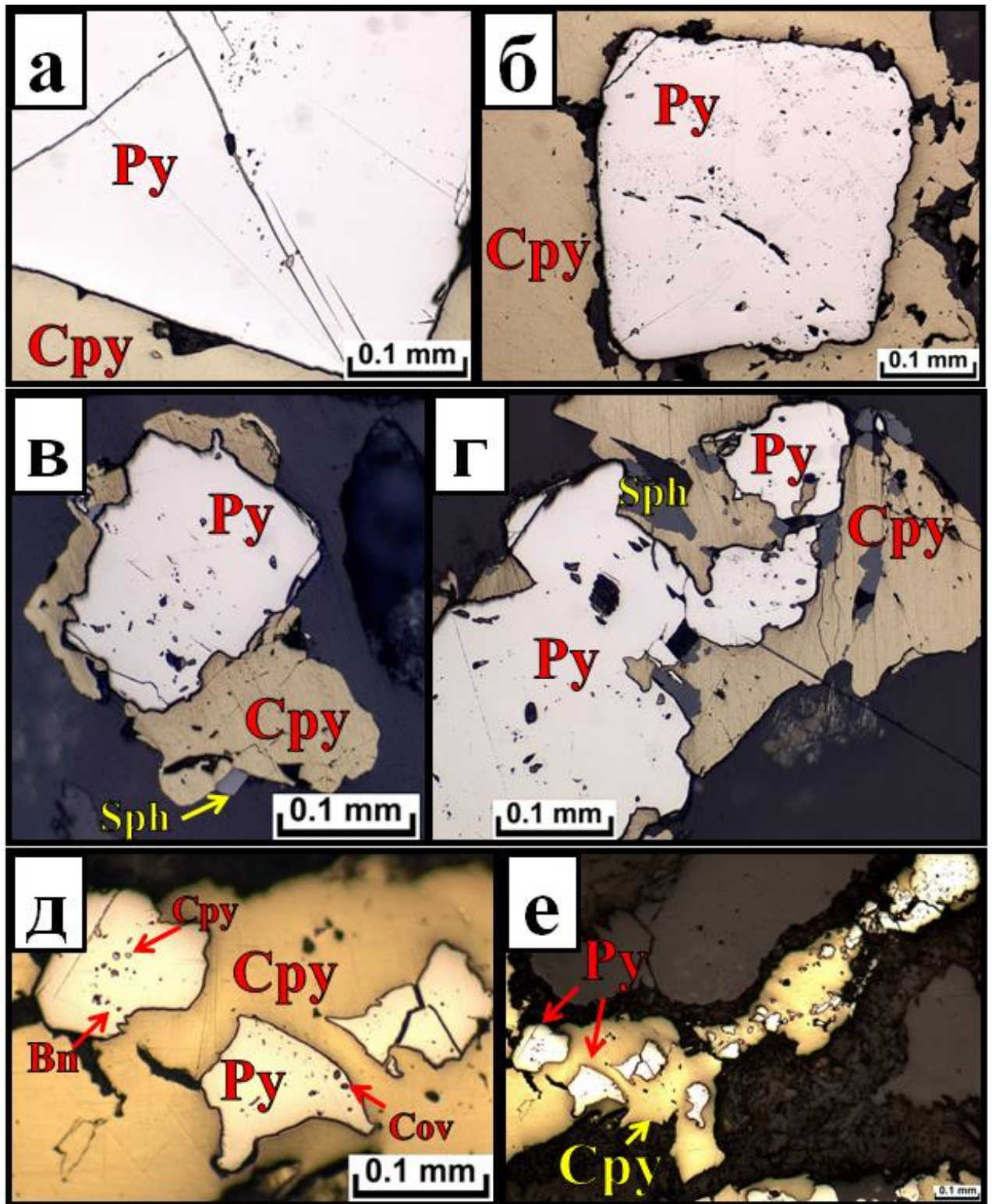


Рис. 3.18. Гнезда и прожилки пирит-халькопирового состава, где халькопирит цементирует в прожилках пирит более ранней генерации (а-е). Халькопирит в ассоциации со сфалеритом (в, г); пирит корродирован и содержит включения поздних халькопирита, борнита и ковеллина (д).

Халькопирит как самостоятельно, так и совместно с пиритом образует густую сеть тонких – нитевидных прожилков, мощностью до 3 мм. Часто халькопирит в таких прожилках является поздним, по отношению к пириту (рис. 3.18). Также наблюдаются более мощные сульфидные и кварц-сульфидные прожилки с халькопиритом (от 0.5 до 3

см). Иногда на участках брекчирования происходит цементация пород халькопирит-магнетитовым минеральным агрегатом (рис. 3.19). Встречаются халькопирит-магнетитовые прожилки и жилы мощностью до 10 см. Крупные зерна халькопирита (из ассоциации с магнетитом), как правило, корродированны, а полости в нем часто заполнены более поздними сульфидами, сульфосолями, теллуридами, селенидами и др.



Рис. 3.19. Брекчированные мелко- и среднекристаллические роговообманково-полевшпатовые порфиры (участок Западный) с кварц-магнетит-хлоритовым матриксом обогащенным халькопиритом (а). Брекчированная дайка с обломком (?) магнетит-халькопиритовой жилы (участок Биха), матрикс преимущественно сложен хлоритом и кальцитом (б).

По химическому составу халькопирит однороден и не содержит примесей на уровне чувствительности ЭДС-анализа, а его расчетные формулы близки к идеальной формуле халькопирита (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Химический состав и формульные коэффициенты халькопирита.

№	Образец	Содержания в вес. %				Формульные коэффициенты		
		S	Fe	Cu	Сумма	S	Fe	Cu
1	MD 51-1	34.95	30.33	34.00	99.28	2.01	1.00	0.99
2	MD 43-2	35.66	31.38	33.02	100.06	2.03	1.02	0.95
3	MD 51-1	34.80	28.17	36.95	99.91	2.00	0.93	1.07
4	MD 51-1	34.94	30.06	35.54	100.54	1.99	0.98	1.02
5	MD 51-1	35.26	30.67	34.64	100.57	2.00	1.00	0.99
6	MD 42-1	35.23	30.40	34.08	99.72	2.02	1.00	0.98
7	MD 42-1	34.89	30.58	34.96	100.44	1.99	1.00	1.01
8	MD 42-1	35.13	30.50	34.74	100.38	2.00	1.00	1.00
9	MD 42-1	35.22	30.56	34.14	99.92	2.01	1.00	0.98
10	MD 42-1	35.10	30.02	34.39	100.12	2.01	0.99	1.00
11	MD 49-1	35.05	30.33	34.88	100.26	2.00	0.99	1.00
12	MD166-497	35.56	30.55	33.97	100.08	2.02	1.00	0.98
13	MD142-205	38.31	25.54	36.05	99.90	2.15	0.82	1.02
14	MD142-205	34.04	29.15	36.89	100.09	1.96	0.96	1.07
15	MD41-633	35.60	30.96	33.78	100.34	2.02	1.01	0.97
16	MD41-633	35.20	30.59	34.23	100.02	2.01	1.00	0.99
17	MD41-633-2	34.70	30.97	34.08	99.75	1.99	1.02	0.99
18	MD41-633-2	35.10	31.03	34.17	100.29	2.00	1.02	0.98
19	MD41-633-2	34.89	30.87	34.32	100.07	2.00	1.01	0.99
20	MD213-115	35.06	30.97	34.22	100.25	2.00	1.01	0.99
21	MD216-297	35.11	30.55	34.04	99.70	2.01	1.00	0.98
22	MD216-297	37.10	29.72	33.28	100.09	2.09	0.96	0.95
23	MD216-297	35.22	30.81	33.95	99.98	2.01	1.01	0.98
24	MD218-359	35.23	30.94	33.99	100.16	2.01	1.01	0.98
25	MD168-158	36.67	30.67	32.67	100.01	2.07	1.00	0.93

3.3.2.2. Борнит, халькозин и ковеллин

Борнит, халькозин и ковеллин относятся к минералам, отлагавшимся на более поздних стадиях, по отношению к основным пирит-халькопиритовым рудам. Борнит, преимущественно, встречается на месторождении лишь в редких интервалах, где его содержание может достигать 1–1.5%. Высокие содержания борнита (около 25%) установлены лишь в кварц-халькопирит-борнитовом «ядре» (рис. 3.20), вскрытом на Центральном участке месторождения. В зонах вторичного сульфидного обогащения на всех участках присутствует халькозин (0.5–1.5%).

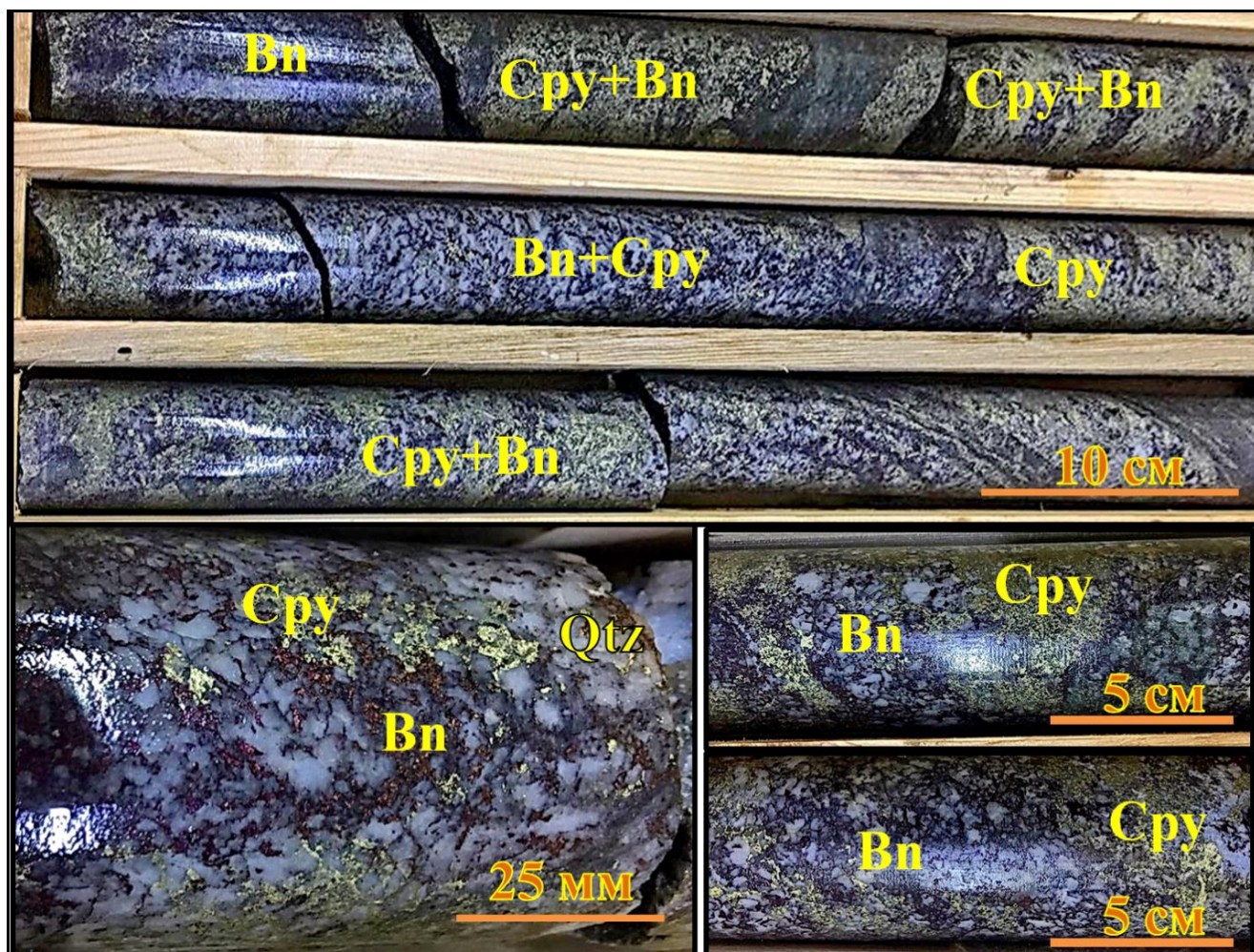


Рис. 3.20. Халькопирит-борнитовые руды в кварцитах (Центральный участок, гл. 923 м).
Примечание: Cpy – халькопирит; Bn – борнит; Qtz – кварц.

Борнит, халькозин и ковеллин встречаются преимущественно при «залечивании» коверн в раннем магнетите или пирите (рис. 3.15 а–г, 3.18 д, 3.21), иногда образующем псевдоморфозы по магнетиту (рис. 3.22 г). В таких случаях борнит или халькозин часто замещают халькопирит, образуя реакционные каймы вокруг его кристаллов (рис. 3.21 б, в, д; 3.22 г–д). В некоторых случаях отмечается частичное или полное замещение эмульсионной вкрапленности халькопирита в сфалерите борнитом.

Отдельные более крупные кристаллы халькозина ассоциируют с кварцем, серицитом или глинистыми минералами, где он может замещать пирит или халькопирит (рис. 3.22 а–в, д).

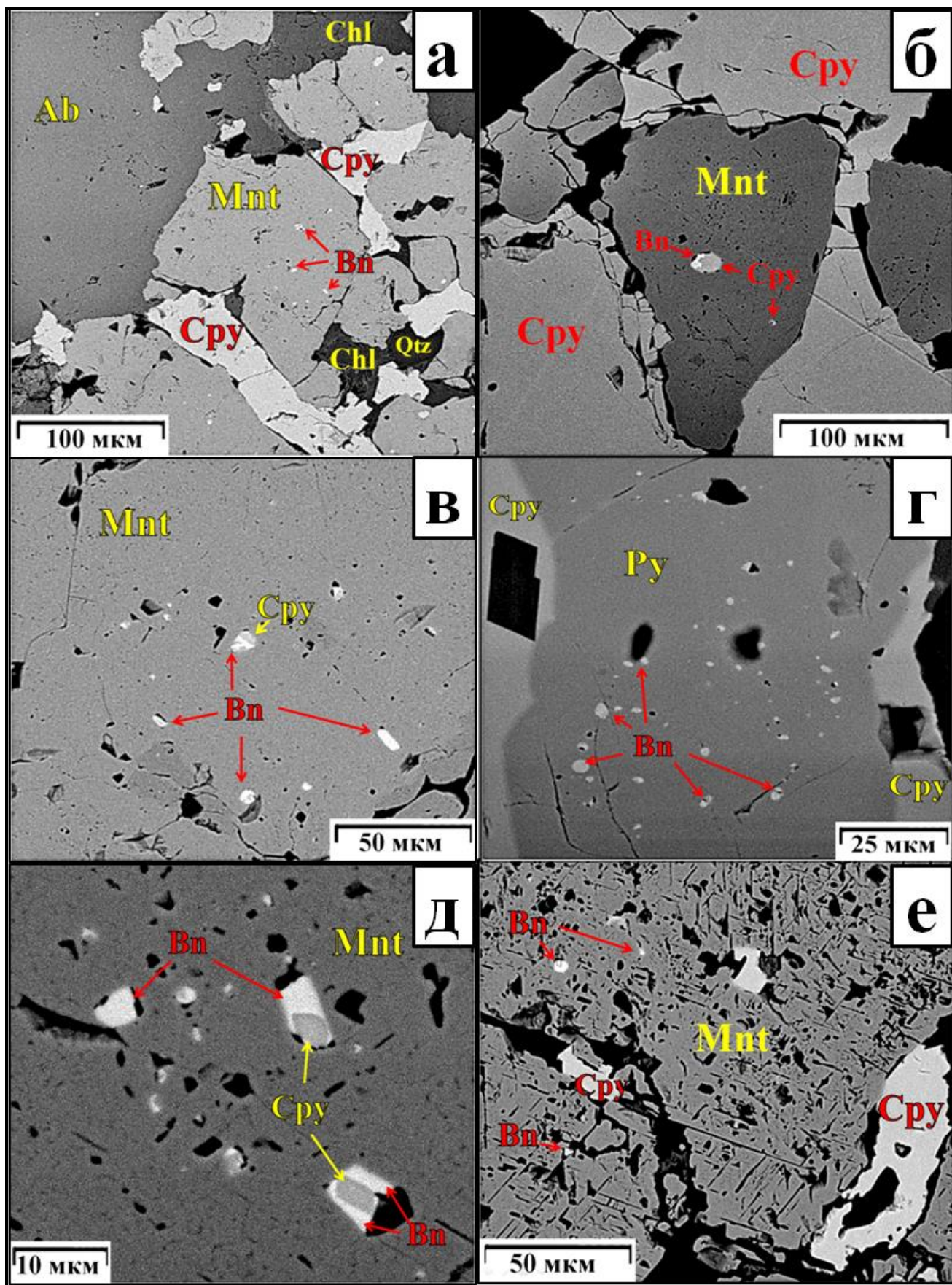


Рис. 3.21. Включения борнита (Bn) в раннем магнетите (Mnt) и пирите (Py).

Примечание: Cpy – халькопирит; Qtz – кварц; Ab – альбит; Chl – хлорит.

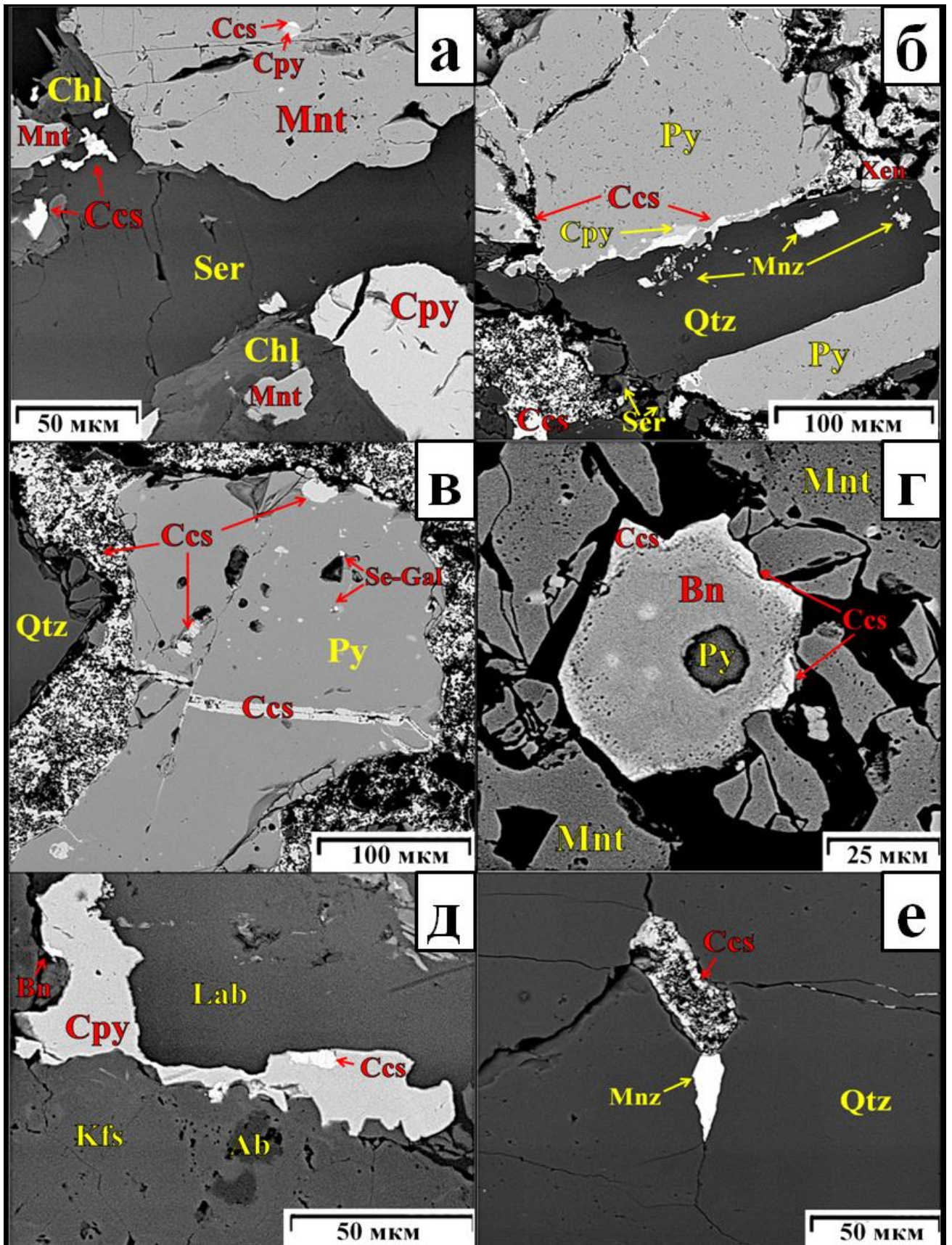


Рис. 3.22. Ассоциации халькозина (Ccs) в рудах месторождения.

Примечание: Mnt – магнетит; Py – пирит; Cpy – халькопирит; Se-Gal – селенсодержащий галенит; Mnz – монацит-(Ce); Xen – ксенотим-(Y); Qtz – кварц; Ser – серицит; Ab – альбит; Lab – лабрадорит; Kfs – калиевый полевой шпат; Chl – хлорит.

Борнит и халькозин иногда тесно ассоциируют и с другими «поздними» минералами, типичными для эпитермального минералообразования, такими как блеклые руды, селенсодержащий галенит, селениды серебра, сложные сульфиды и теллуриды висмута и серебра (рис. 3.23).

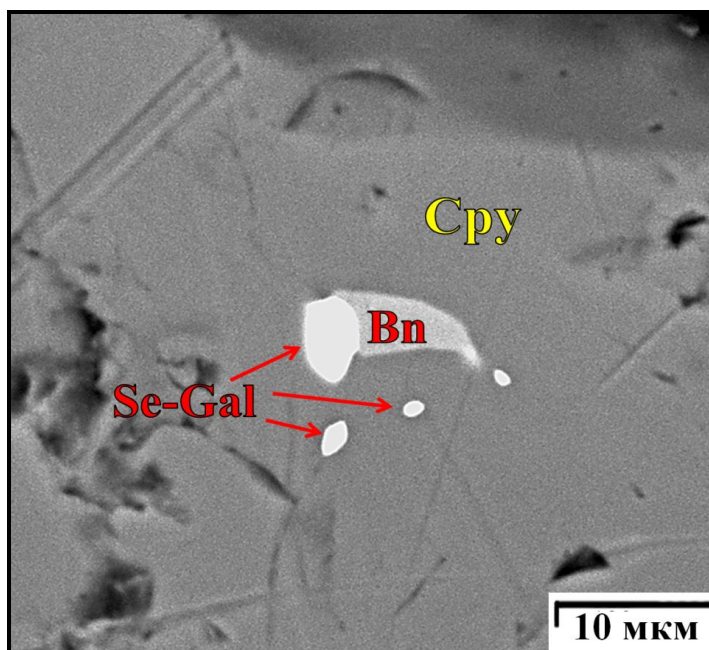


Рис. 3.23. Борнит (Bn) в ассоциации с селенсодержащим галенитом (Se-Gal) в халькопирите (Cpy).

Борнит, по ряду свойств близок к халькопириту, и образует с ним ограниченные твердые растворы, распадающиеся при понижении температуры. Химический состав борнита непостоянен. Теоретически, согласно химической формуле Cu_5FeS_4 , он должен быть следующим: Cu – 63.3%, Fe – 11.2%, S – 25.5%. Однако состав борнита колеблется в значительных пределах, возможно, это связано с тем, что он способен содержать в себе в виде твердых растворов халькопирит и халькозин. Химический состав и формульные коэффициенты борнита представлены в таблице 3.5. Из других химических примесей часто наблюдается серебро (табл. 3.6). В борните и халькозине примесь серебра достигает 1.5 и 0.5 мас. % соответственно. Иногда в халькозине также отмечается примесь висмута до 3.4 мас. %. Химический состав и формульные коэффициенты халькозина и ковеллина представлены в таблице 3.7.

Ковеллин, обычно в очень небольших количествах, является одним из наиболее характерных экзогенных минералов зоны вторичного сульфидного обогащения. Как правило, развивается метасоматическим путем по: халькопириту, борниту и халькозину. Химическими анализами в ковеллине установлена примесь Fe до 2.5 мас. % (табл. 3.7). Кристаллы встречаются редко и имеют вид мелких тонких табличек. Редко

встречающиеся кристаллы имеют вид гексагональных пластинок. Обычно ковеллин наблюдается в виде тонких примазок ярко синего цвета или синевато-черных порошковатых или сажистых масс.

Таблица 3.5. Химический состав и формульные коэффициенты борнита.

№	Образец	Содержания в вес. %				Формульные коэффициенты		
		S	Fe	Cu	Сумма	S	Fe	Cu
1	MD41-2	26.47	15.50	58.55	100.51	4.08	1.37	4.55
2	MD41-3	26.17	17.17	56.93	100.27	4.04	1.52	4.44
3	MD41-3	26.03	13.11	61.18	100.32	4.04	1.17	4.79
4	MD45-1	26.68	13.10	60.02	99.80	4.14	1.17	4.70
5	MD 51-1-2	25.92	13.15	61.84	100.92	4.01	1.17	4.82
6	MD 51-1-2	25.41	12.40	62.55	100.36	3.96	1.11	4.92
7	MD142-205.5	25.93	12.32	62.22	100.48	4.03	1.10	4.88
8	MD142-205.5	27.00	13.55	60.41	100.96	4.14	1.19	4.67
9	MD41-633	25.88	11.35	61.83	99.07	4.07	1.02	4.91
10	MD41-633	26.60	11.48	62.86	100.93	4.10	1.02	4.89
11	MD41-633	25.91	11.36	62.66	99.93	4.05	1.02	4.94
12	MD41-633	26.07	11.16	62.74	99.96	4.06	1.00	4.94
13	MD41-633-2	25.98	11.47	62.32	99.78	4.06	1.03	4.91
14	MD41-633-2	25.92	11.73	61.94	99.60	4.06	1.05	4.89
15	MD41-633-2	26.40	11.81	61.92	100.13	4.10	1.05	4.85
16	MD41-633-2	26.56	11.77	62.60	100.92	4.09	1.04	4.87
17	MD41-633-2	26.49	12.67	61.43	100.59	4.09	1.12	4.79
18	MD86-102.5	26.25	13.00	60.04	99.29	4.10	1.17	4.73
19	MD168-158	26.87	12.56	59.56	98.99	4.19	1.12	4.69

Таблица 3.6. Химический состав и формульные коэффициенты содержащего серебро борнита (образец MD 49-1).

№	Содержания в вес. %					Формульные коэффициенты			
	S	Fe	Cu	Ag	Сумма	S	Fe	Cu	Ag
1	30.42	15.70	52.69	1.15	99.95	4.58	1.36	4.01	0.05
2	32.70	18.09	49.55	1.54	101.89	4.77	1.52	3.65	0.07
3	29.80	14.43	55.50	0.80	100.53	4.49	1.25	4.22	0.04

Таблица 3.7. Химический состав и формульные коэффициенты халькозина и ковеллина.

№	Образец	Содержания в вес. %				Формульные коэффициенты		
		S	Fe	Cu	Сумма	S	Fe	Cu
1	MD 51-3	32.85	0.91	66.53	100.28	0.98	0.02	1.00
2	MD 51-4	32.99	2.46	64.46	99.91	0.99	0.04	0.97
3	MD 51-5	33.17	-	67.11	100.28	0.99	0.00	1.01
4	MD 51-7	32.98	-	67.46	100.44	0.98	0.00	1.02
5	MD 51-8	33.14	-	66.44	99.58	0.99	0.00	1.01
6	MD 51-10	33.21	0.39	66.41	100.01	0.99	0.01	1.00
7	MD 51-11	33.22	0.36	66.49	100.07	0.99	0.01	1.00
8	MD44-4	21.27	3.76	75.13	100.15	1.04	0.11	1.85
9	MD44-4	24.80	1.09	74.36	100.25	1.18	0.03	1.79
10	MD41-633-2	24.21	1.43	74.21	99.86	1.16	0.04	1.80
11	MD86-102.5	23.33	3.73	73.9	100.96	1.12	0.10	1.78
12	MD86-102.5	23.65	4.36	73.68	101.69	1.12	0.12	1.76
13	MD86-102.5	24.12	6.46	69.4	99.99	1.15	0.18	1.67
14	MD86-102.5	23.92	5.37	70.86	100.15	1.14	0.15	1.71
15	MD86-102.5	24.48	6.38	69.13	99.99	1.17	0.17	1.66

Примечание: ковеллин (ан. 1–7), халькозин (ан. 8–15). Минеральные фазы в пирите, с чем, возможно, связана примесь железа.

Как правило, халькозин образуется экзогенным путем в зонах вторичного сульфидного обогащения. Такой процесс типичен для всех медносульфидных месторождений. Как и другие вторичные сульфиды меди, халькозин возникает при реакциях между первичными сульфидами и растворами сульфатов меди, просачивающимися из зоны окисления. Часто он развивается метасоматическим путем на месте вторичного борнита (рис. 3.22 г). Иногда он непосредственно замещает первичный халькопирит. При неполном окислении за счет халькозина образуется самородная медь по реакции: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{Cu}$.

Самородная медь встречается в зоне окисления (редко интервалы достигают до 100 м в разрезе, участок Долина). Наблюдаются неправильные пластинчатые дендриты или реже целые пластины, образовавшиеся в трещинах пород при экзогенных процессах.

3.3.2.3. Исследование стабильных изотопов меди в халькопирите

Измерения величины изотопного отношения $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ проведены для халькопирита из рудных зон участков Центральный, Свобода и Долина. Образцы отбирались из халькопиритовых прожилков, гнездовых обособлений в кварцитах и

кварц-сульфидных жилах.

Определение величин изотопного отношения $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ в халькопирите проведено в ИСО ИГГ УрО РАН на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой – Neptune Plus (аналитики Зайцева М.В., Карпова С.В.). Пробоподготовка образцов проводилась согласно методике, описанной в работе М.В. Стрелецкой (Стрелецкая и др., 2018). Предварительное изучение химического состава халькопирита проведено в ИВиС ДВО РАН с применением сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega-3 с энергетическим спектрометром X-Max 80 mm².

Величина $\delta^{65}\text{Cu}$, характеризующая отклонения изотопного состава образца от международного стандарта (NIST SRM 976, аттестованная величина изотопного отношения $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu} = 0.4456 \text{ ‰}$) вычислялась по формуле:

$$\delta^{65}\text{Cu} = ((^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})_{\text{образец}} / (^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})_{\text{стандарт}} - 1) \times 1000.$$

Изотопное отношение $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ в халькопирите из гнездовых обособлений участка Свобода $\delta^{65}\text{Cu}$ колеблется в пределах 0.18 – 0.32‰, а в образцах из халькопиритовых прожилков – 0.21‰. На участке Долина проанализировано два образца халькопирита из прожилков, изотопное соотношение $\delta^{65}\text{Cu}$ в которых составляет 0.21 ‰ и 0.55 ‰.

На участке Центральный проанализирован изотопный состав меди из мощного халькопиритового прожилка и кварцитов с обособлениями и нитевидными прожилками халькопирита, борнита и пирита. В халькопиритовом прожилке величина $\delta^{65}\text{Cu}$ составляет 0.12‰, а в кварцитах $\delta^{65}\text{Cu}$ варьирует от 0.21‰ до 0.45‰. Такие значительные вариации изотопного состава меди в пределах одного образца и плохая сходимость результатов – результат неоднородности минеральных фаз и присутствия участков вторичного сульфидного обогащения. Зоны с минералами вторичного сульфидного обогащения часто наблюдается вокруг пор и каналов, по которым перемещался рудоносный флюид, а размеры их редко превышают первые микроны.

Многие исследователи связывают наиболее широкие вариации $\delta^{65}\text{Cu}$ с гипергенезом и сопровождающими его окислительно-восстановительными реакциями (Larsen et al., 2003 и др.). На гистограмме изотопного состава меди в минералах медно-порфировых месторождений демонстрируют аналогичный изотопический состав различных минералов меди в зонах выщелачивания (рис. 3.24). Как оксиды железа, так и сульфиды меди в зонах выщелачивания демонстрируют отрицательные значения

отношения изотопов меди. Такие зоны значительно истощены тяжелым изотопом ^{65}Cu по сравнению с типичным значением изотопного состава меди для гипогенной минерализации ($\delta^{65}\text{Cu} \approx 0 \text{ ‰}$). С другой стороны, в зонах и участках с вторичным сульфидным обогащением отмечается значительное увеличение изотопного отношения $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$.

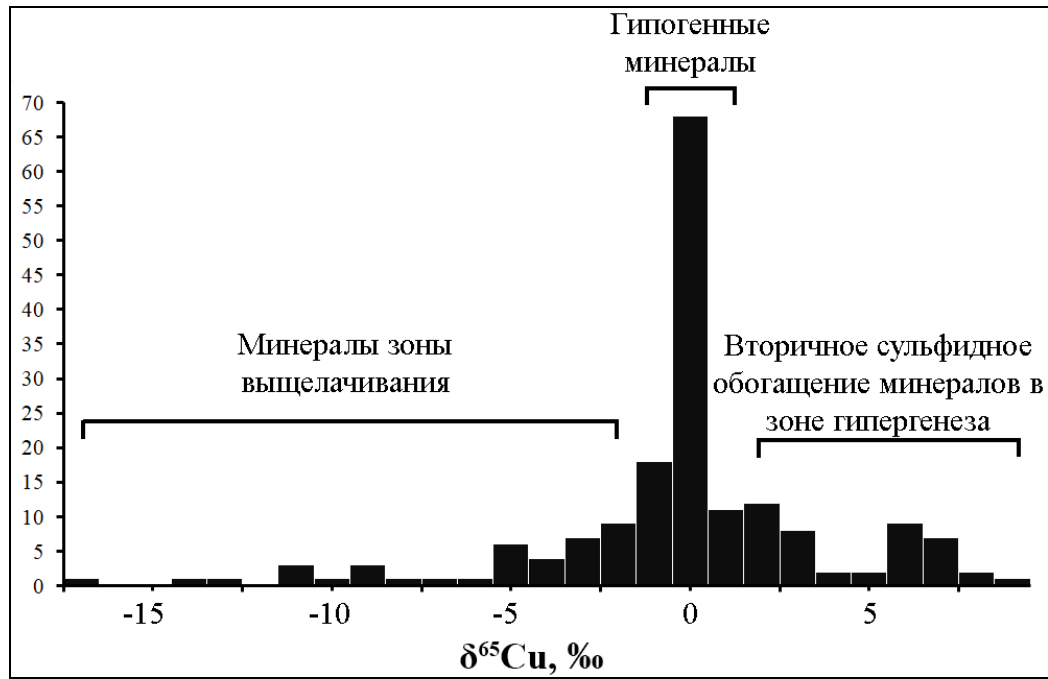


Рис. 3.24. Гистограмма распределения результатов определения изотопного состава меди в минералах медно-порфировых месторождений (по вертикали – количество анализов). Использованные данные взяты из литературных источников (Mathur et al., 2005, 2010, 2012; Zhu et al., 2000).

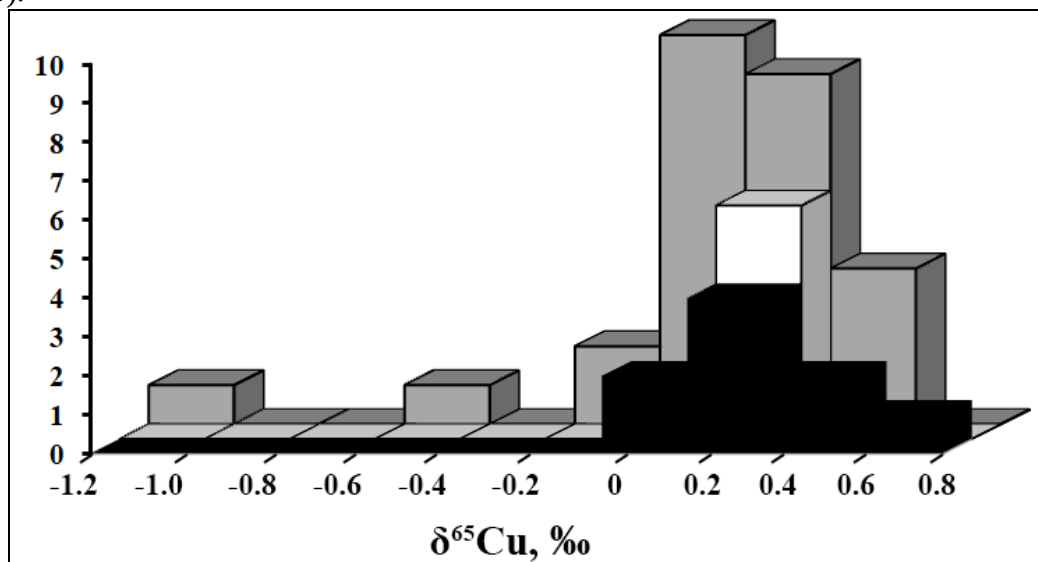


Рис. 3.25. Гистограмма распределения результатов определения изотопного состава меди в халькопирите медно-порфировых месторождений (по вертикали – количество анализов): Малмыжское золото-меднопорфировое месторождение (черный); медно-порфировое месторождение Спенс, Чили (белый); медно-порфировое месторождение Конериакоча Норте, Перу (серый). Данные определения $\delta^{65}\text{Cu}$ в халькопирите Южно Американских медно-порфировых месторождений взяты из литературных источников (Mathur et al., 2012; Palacios et al., 2011).

Некоторые исследователи отмечают закономерность распределения изотопного состава меди халькопирита в пределах отдельных медно-порфировых систем (Palacios et al., 2011). Так, например, на месторождении Спенс (Чили) в центре порфировой системы отмечают, что величина $\delta^{65}\text{Cu}$ в халькопирите равная 0.28 ‰, в то время как ближе к периферии системы значения достигают 0.32 ‰.

Предполагается, что изотопный состав меди может использоваться для разделения процессов с формированием высоко- и низкотемпературной минерализации (Mathur et al., 2012; Palacios et al., 2011). Так для халькопирита медно-порфировых месторождений, вероятно, типично значение величины $\delta^{65}\text{Cu}$ в пределах 0.1–0.4 ‰ (рис. 3.25). В таком случае данные изотопного состава меди халькопирита будут указывать на то, что основная часть рудной минерализации формировалась в гипогенных условиях, как результат высокотемпературных событий и руды обогащены гипергенными процессами незначительно.

3.3.3. Самородное золото

Благороднометальное оруденение (Au, Ag, ЭПГ) типично для месторождений порфирового типа (Sillitoe, 2010). Согласно модели порфировой системы Р. Силлитое, благороднометальная минерализация локализуется как непосредственно в основном рудном штокверке, так и за его пределами. Во втором случае она находится, в основном, в составе алуни-каолинитового («high sulfidation») и промежуточного («intermediate sulfidation») типов эпитеpмальной минерализации.

В рудах Малмыжского месторождения на всех исследуемых участках установлено присутствие самородного золота. Значительно реже золото встречается в виде теллурида.

Размеры зерен самородного золота в рудах месторождения обычно варьируют от первых до 20 микрон в диаметре, редко до 7 мм. Включения самородного золота встречается редко. Они, преимущественно, находится в тонкодисперсном самородном состоянии (размерами до 2 мкм) в качестве включений в пирите, халькопирите и борните (рис. 3.26). По составу это преимущественно низкопробное золото. Пробность золота варьирует в пределах 500–750‰, редко достигая 900‰ (табл. 3.8). По результатам изучения химического состава самородного золота, помимо постоянной примеси серебра (до 48 мас. %), встречается примесь ртути (до 4.2 мас. %), теллура (до 0.4 мас. %) и меди. Присутствие меди в анализах самородного золота может быть

связано с ее захватом из вмещающих сульфидов (халькопирита или борнита). Иногда пробность самородного золота значительно варьирует даже в пределах одного зерна (табл. 3.8, ан. 6-7). Вероятно, это связано с локальным обогащением, вызванным более поздними преобразованиями, проявленными менее интенсивно, чем в некоторых интервалах на участке Равнина.

Таблица 3.8. Химический состав и пробность самородного золота, установленного как включения в сульфидах.

№	Образец	Ag	Te	Au	Hg	Сумма	Пробность	Примечание
1	MD216-297, Свобода	38.82	0.27	60.58	-	99.67	608‰	зерно в халькопирите, рисунок 5.26 г
2		38.65	0.38	61.61	-	100.64	612‰	
3		36.43	0.40	62.35	-	99.18	629‰	
4		38.54	0.42	61.67	-	100.63	613‰	
5	MD216-297, Свобода	34.36	-	65.08	-	99.44	654‰	золото в халькопирите, рисунок 5.26 в
6	MD45-1, Центральный	32.00	-	68.08	-	100.08	680‰	золото в халькопирите, рисунок 5.26 д
7		10.19	-	89.73	-	99.92	898‰	
8*	MD142-205.5, Долина	39.65	-	60.35	-	100.00	604‰	зерно в борните (включения в пирите), размер 3 мкм
9*		35.05	-	64.95	-	100.00	650‰	
10*	MD142-205.5, Долина	42.50	-	54.10	3.40	100.00	541‰	зерно в борните (включения в пирите), размер 2 мкм
11*		41.19	-	54.66	4.15	100.00	547‰	
12*		47.58	-	52.42	-	100.00	524‰	
13	MD142-205.5, Долина	25.88	-	73.21	-	99.09	739‰	зерно в борните, рисунок 5.26 е
14	MD86-102.5, Долина	9.78	-	88.45	-	98.23	900‰	золото в пирите, рисунок 5.26 а

*Результаты анализа химического состава минералов, с размером включений до 3 мкм, нормированы до 100 мас. %.

Здесь в одном интервале на глубине 74 м в кварцевом штокверке среди кварц-серицитовых метасоматитов по песчаникам установлено содержание золота – 86.9 г/т (метасоматические минералы: кварц, серицит, хлорит, кальцит, сульфиды со значительным преобладанием пирита над халькопиритом). В этом интервале установлено присутствие крупных зерен самородного золота, размером до 7 мм (рис. 3.27). Микрозондовый анализ 58 отдельных зерен золота показал, что золото высокопробное и гомогенное (табл. 3.9), редко с небольшими концентрациями Ag (до 0.8 мас. %) или меди (до 0.7 мас. %). Присутствие меди в анализах золота связано с ее

захватом из халькопирита. Во всех анализах химического состава такого золота отмечается присутствие незначительных содержаний кислорода и серы (табл. 3.9).

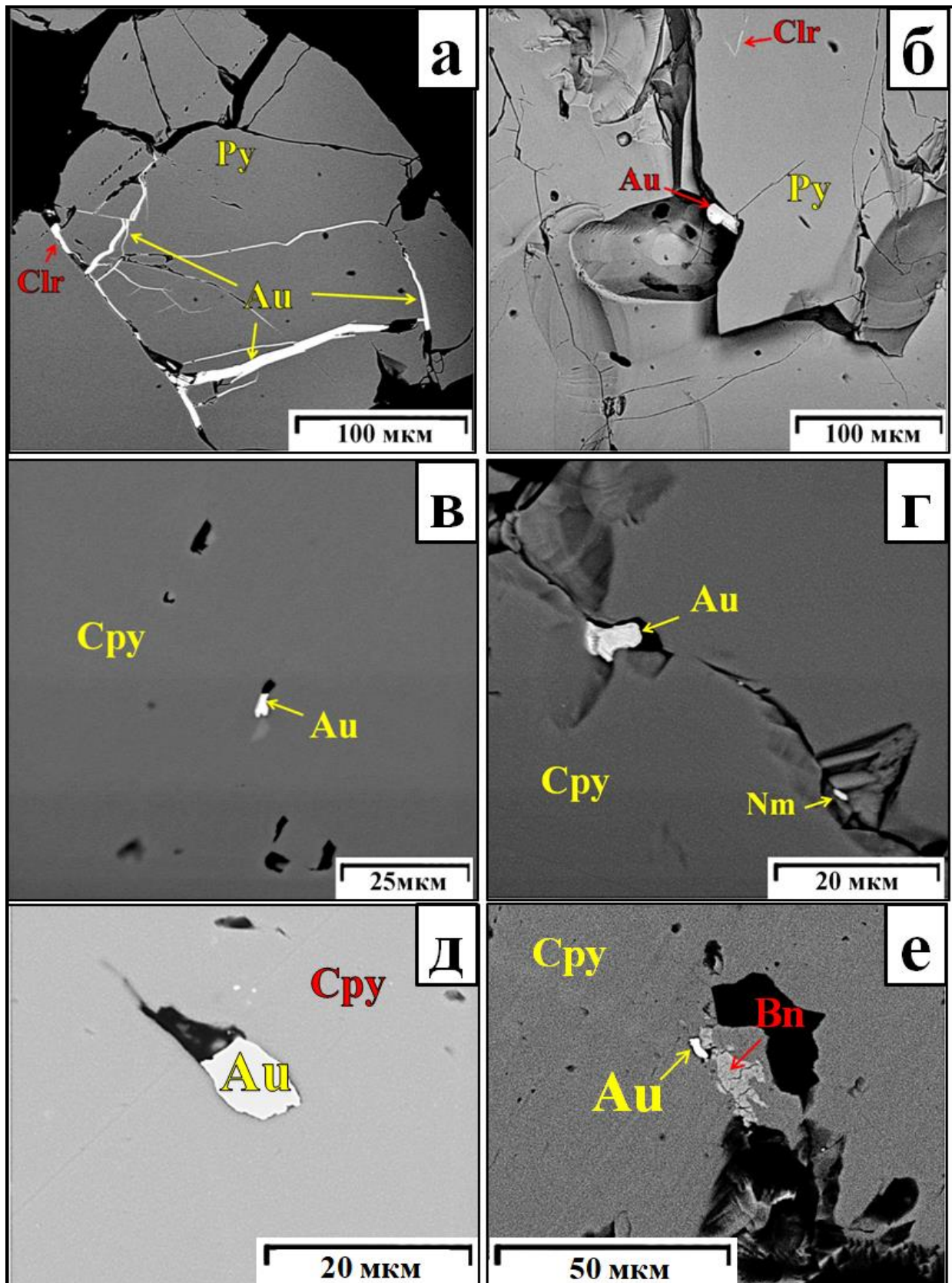


Рис. 3.26. Самородное золото (Au) представленное включениями сульфидах.

Примечание: Py – пирит; Cpy – халькопирит; Bn – борнит, Clr – колорадоит, Nm – науманит.

Таблица 3.9. Химический состав и пробность самородного золота из кварцевого штокверка в кварц-серицитовых метасоматитах, участок Равнина.

№	Химический состав, мас. %						Пробность
	O	S	Cu	Ag	Au	Сумма	
1	-	0.78	0.37	-	98.11	99.26	988‰
2	1.48	1.34	-	-	98.55	101.37	972‰
3	1.06	0.78	-	-	98.18	100.02	982‰
4	0.70	1.10	-	-	99.50	101.30	982‰
5	-	1.37	-	0.47	100.05	101.89	982‰
6	0.86	0.90	-	-	97.80	99.56	982‰
7	0.69	-	0.38	-	99.80	100.87	989‰
8	1.03	0.89	-	-	97.30	99.22	981‰
9	1.14	1.05	0.33	-	99.10	101.62	975‰
10	0.71	0.51	0.35	-	98.05	99.62	984‰
11	1.00	0.72	-	-	97.31	99.03	983‰
12	0.93	0.96	-	-	98.54	100.43	981‰
13	1.09	1.00	-	-	96.90	98.99	979‰
14	1.52	0.79	0.65	-	97.54	100.50	971‰
15	1.12	0.45	0.66	-	97.47	99.70	978‰
16	0.69	1.18	-	-	97.85	99.72	981‰
17	1.00	1.40	-	-	98.73	101.13	976‰
18	0.73	0.74	-	-	98.89	100.36	985‰
19	1.83	0.96	-	-	96.30	99.09	972‰
20	1.52	1.36	-	-	96.04	98.92	971‰

Помимо самородного, золото также присутствует в рудах и в теллуридной форме (рис. 3.28). Калаверит установлен в кварц-серицит-сульфидных прожилках с кальцитом и глинистыми минералами (каолинитом) по калиевым метасоматитам (участок Долина, образец MD86-102.5), где представлен в виде включений в пирите размерами до 80 мкм. Помимо калаверита, в пирите установлены включения: самородного золота (высокопробного), тетрадимита, кавазулита, колорадоита, халькозина, блеклых руд, селенсодержащего галенита, сфалерита, монацита-(Ce) и барита.

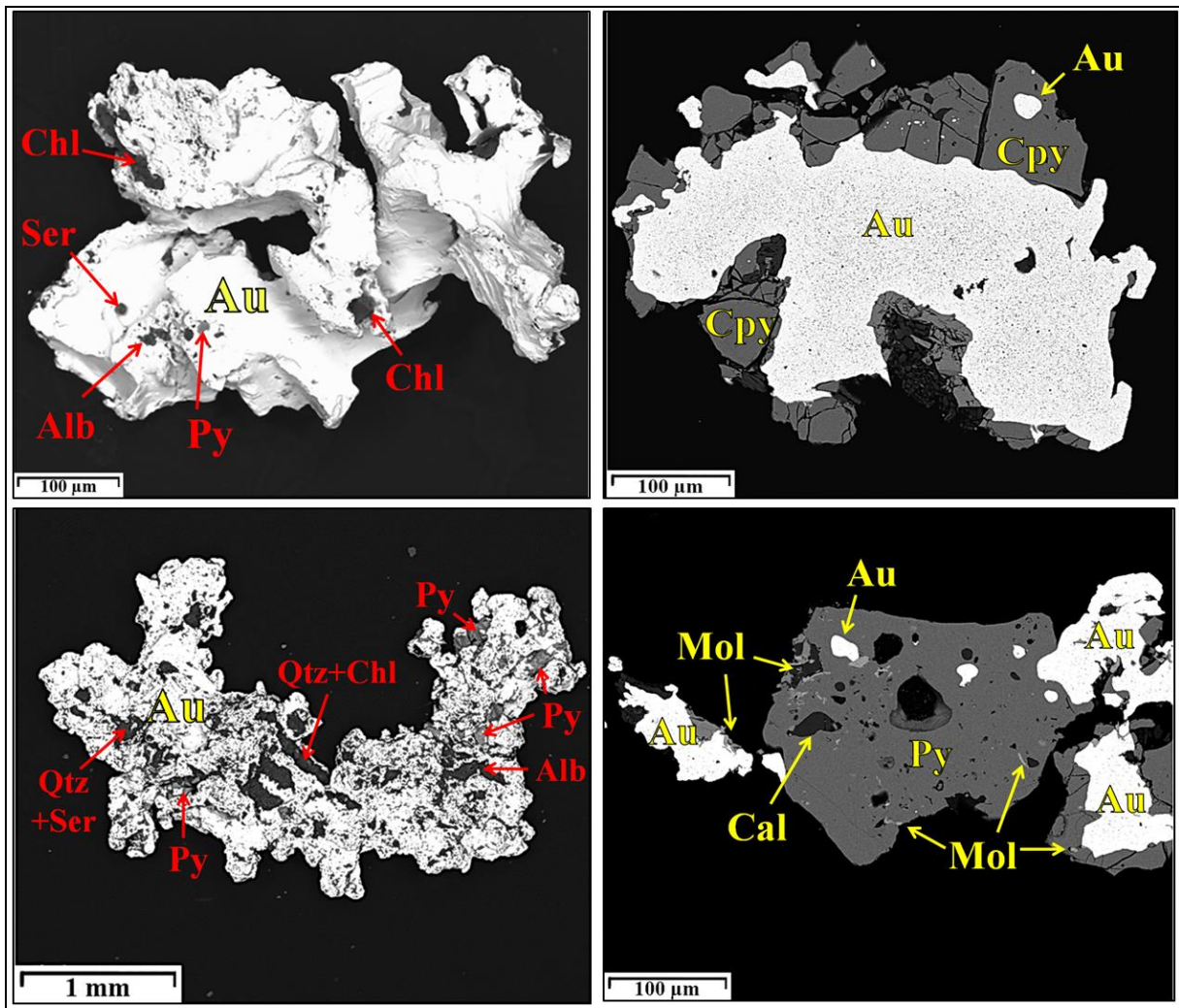


Рис. 3.27. Самородное золото (Au) из кварцевого штокверка в кварц-серицитовых метасоматитах по песчаникам, участок Равнина.

Примечание: Py – пирит; Cpy – халькопирит; Mol – молибденит; Qtz – кварц; Ser – серицит; Cal – кальцит; Chl – хлорит; Alb – альбит.

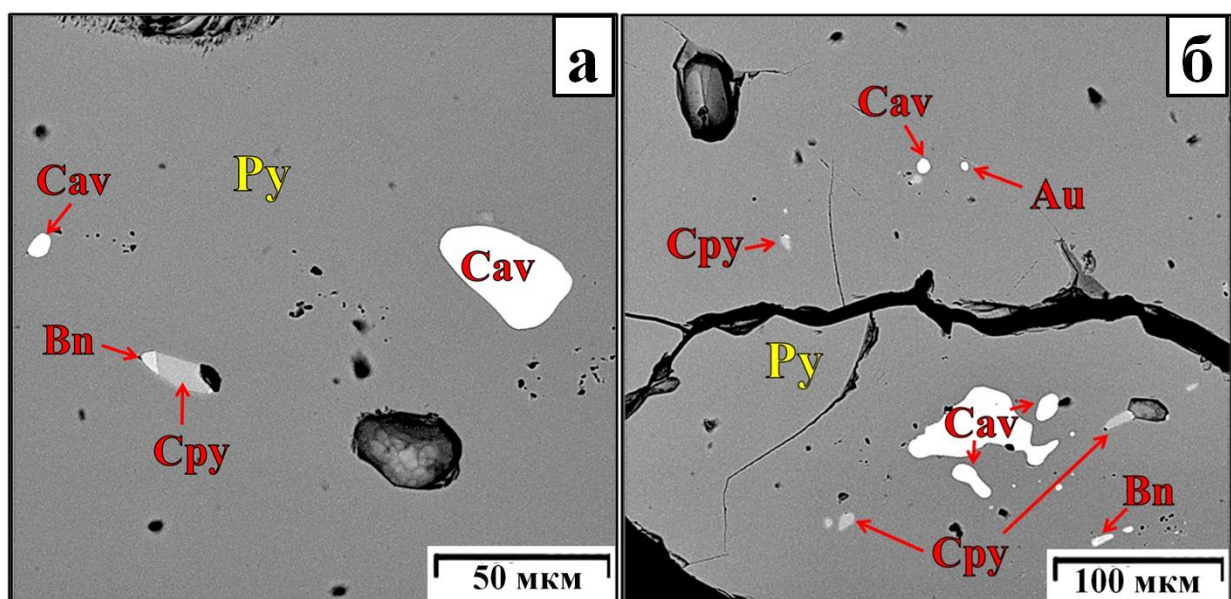


Рис. 3.28. а – Включения калаверита (Cav) и халькопирита (Cpy) с борнитом (Bn) в пирите (Py); б – Пирит с включениями калаверита, самородного золота (Au), халькопирита и борнита.

Корреляция между содержанием в самородном золоте Au и Ag показывает четыре различных кластера отношений Au/Ag (рис. 3.29), что, вероятно, указывает на возможность разновременного отложения золота при формировании руд. С увеличением пробыности золота в большинстве случаев увеличивается и количество золота в образцах, и размеры зерен. Наиболее низкопробное золото (рис. 3.29 I и II) установлено в виде включения в халькопирите и/или борните и связано с ранними калиевыми и кварц-серицит-хлоритовыми метасоматическими преобразованиями. Вероятно, часть золота (низкопробного) была привнесена в систему во время раннего калиевого метасоматоза, как это предполагается в работе Р. Силлитое о генезисе золота в богатых золотом порфировых системах (Sillitoe, 2000). Низкопробное самородное золото преобладает на участках Центральный и Свобода. Высокопробное золото (рис. 3.29 III и IV) ассоциирует с кварц-серицитовыми метасоматитами и, возможно, «наложенными» на них аргиллизитами (локально установлено присутствие кальцита, иллита и каолинита в образцах). Это можно интерпретировать как результат дополнительной мобилизации золота флюидом поздних стадий формирования руд, что приводит к потере серебра в процессе ремобилизации.

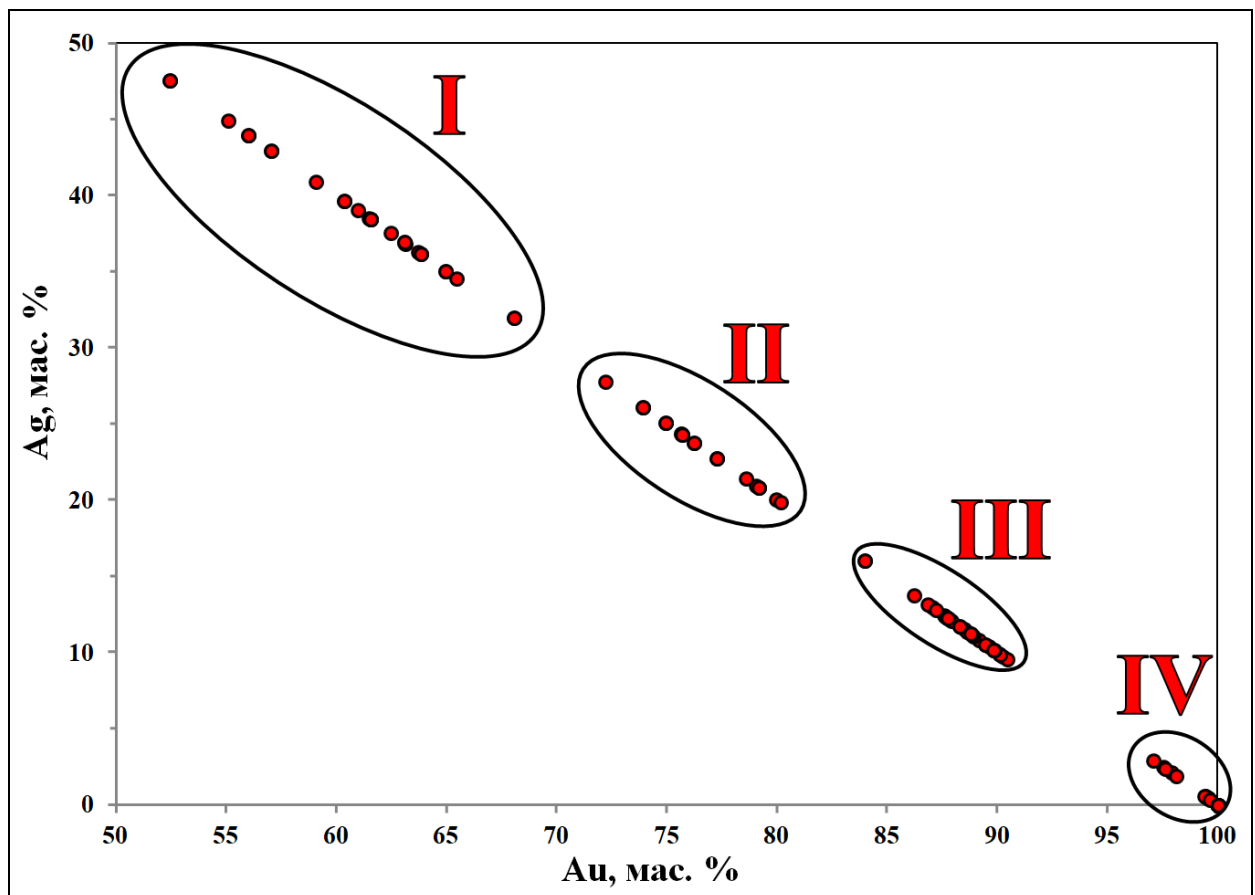


Рис. 3.29. Корреляционная диаграмма содержаний Au и Ag в самородном золоте (в нормализованных мас. %); I-IV – кластеры, фиксирующие изменение пробыности Au.

Подобная зависимость пробности золота от времени, на котором оно было сформировано, отмечается на золото-медно-порфировом месторождении Серро-Касале в Чили (Koděra et al., 2010).

Приводящая к осаждению самородного золота дестабилизация, вероятно, была вызвана попаданием транспортирующих его флюидов в благоприятно измененные породы (калиевые метасоматиты) с достаточным количеством полевого шпата для поглощения H^+ и богатые железом для десульфидации такого флюида (Heinrich, 2005).

Накопление серебра, также как и золота происходит в течение всего рудного процесса, увеличиваясь на поздних этапах формирования руд. Серебро установлено как примесь в сульфидах, так и в виде соединений с золотом, теллуrom, селеном и серой. Часто встречаются теллуриды, селениды, сульфоселениды и сложные сульфиды серебра.

3.4. Второстепенные рудные минералы

3.4.1. Сульфиды

3.4.1.1. Галенит

В рудах месторождения выделяются две генерации галенита. Более ранние его обособления связаны с завершением кварц-хлорит-серицитового метасоматоза (возможно, началом кварц-серицитового). Такой галенит образует крупные кристаллы (до 2 см), встречается в сульфидных + кальцит и кварц-кальцит-сульфидных прожилках (рис. 3.30 а) и находится в ассоциации с крупными кристаллами сфалерита, пирита, халькопирита (рис. 3.31, 3.32 б). Он корродирован и не содержит примесей на уровне чувствительности ЭДС-анализа (табл. 3.10).

Поздний галенит заполняет поры в сульфидах, образуя многочисленные включения (рис. 3.16 а; 3.22 в; 3.23; 3.30 б; 3.34 д; 3.36 а; 3.38), размер которых редко превышает 10 мкм (в единичных случаях до 50 мкм, рис. 3.30 б). Его типоморфная особенность – постоянная примесь селена. Иногда образует твердые растворы с клаусталитом, реже наблюдается примесь теллура до 0.7 мас. % и серебра до 2.7 мас. % (табл. 3.11). Вероятно, он связан с завершением кварц-серицитового метасоматоза и начальными этапами аргиллизации.

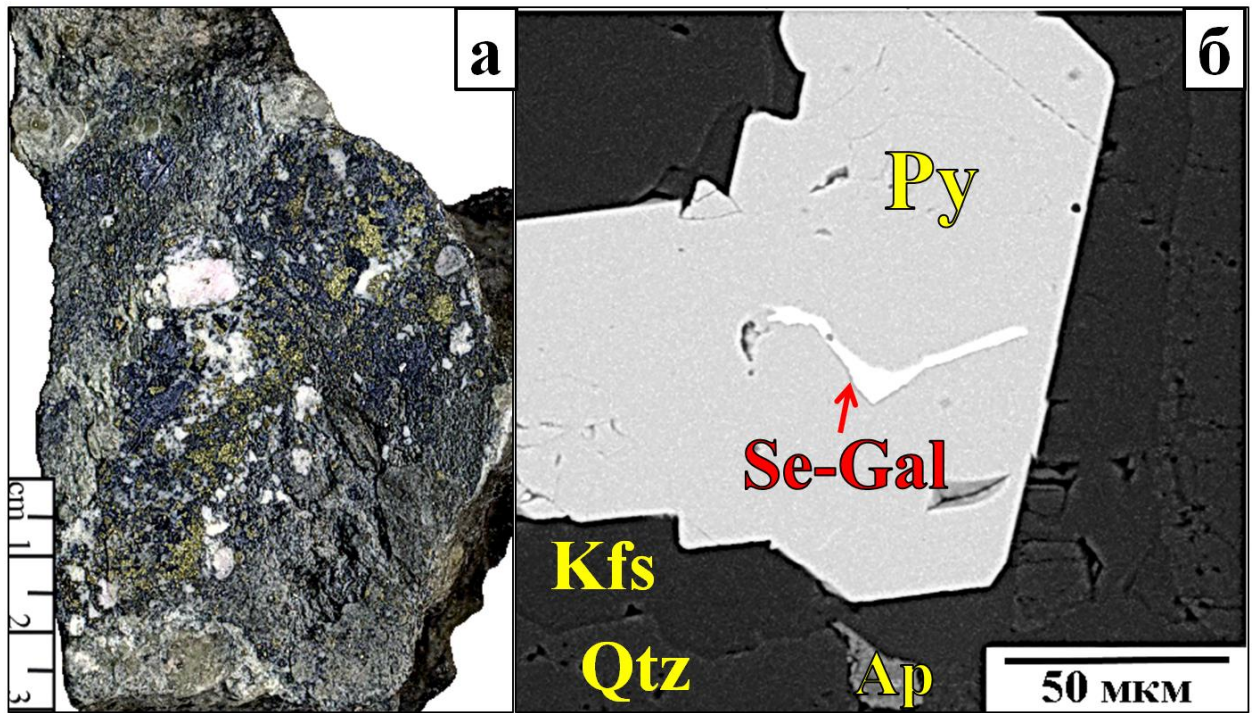


Рис. 3.30. Кальцит-пирит-галенит-халькопирит-сфалеритовый прожилок в хлорит-серицитовых метасоматитах (а); включение селенсодержащего галенита (Se-Gal) в пирите (б).

Примечание: Qtz – кварц; K-fspar – калиевый полевой шпат; Ap – апатит.

Таблица 3.10. Химический состав и формульные коэффициенты раннего галенита.

№	Образец	Содержания в мас. %			Формульные коэффициенты	
		S	Pb	Сумма	S	Pb
1	MD41-1	11.99	86.56	98.55	0.94	1.06
2	MD41-1-1	12.29	88.56	100.85	0.95	1.05
3	MD41-1-1	12.66	88.26	100.92	0.96	1.04
4	MD41-1-1	12.51	87.58	100.10	0.96	1.04
5	MD41-1-1	12.30	86.89	99.19	0.96	1.04
6	MD41-1-1	12.61	87.98	100.60	0.96	1.04
7	MD41-1-1	12.55	87.29	99.84	0.96	1.04
8	MD41-1-1	12.49	87.55	100.04	0.96	1.04
9	MD41-1-1	12.28	87.16	99.44	0.95	1.05
10	MD41-1-1	12.80	87.23	100.03	0.97	1.03
11	MD41-1-1	12.20	87.82	100.02	0.95	1.05
12	MD41-1-1	12.40	87.75	100.14	0.95	1.05
13	MD51-1	12.52	87.40	99.92	0.96	1.04
14	MD51-1	12.50	86.73	99.23	0.96	1.04
15	MD42-1	12.44	86.57	99.01	0.96	1.04
16	MD42-1	12.54	87.56	100.10	0.96	1.04

Таблица 3.11. Химический состав и формульные коэффициенты селенистого галенита.

№	Образец	Содержания в мас. %					Формульные коэффициенты		
		S	Fe	Se	Pb	Сумма	S	Se	Pb
1	MD51-1*	16.71	8.85	1.65	71.04	98.26	0.91	0.06	1.03
2	MD43-1*	13.34	4.08	0.80	81.42	99.64	0.89	0.03	1.08
3	MD44-4	7.75	-	10.42	83.22	101.38	0.62	0.34	1.04
4	MD44-4	7.14	-	10.54	83.16	100.84	0.59	0.35	1.06
5	MD51-1-2*	18.62	9.07	0.57	70.66	98.91	0.93	0.02	1.05
6	MD51-1-2*	8.15	3.58	8.87	79.08	99.69	0.68	0.30	1.02
7	MD42-1-1	11.59	-	1.53	87.80	100.92	0.90	0.05	1.05
8	MD42-1	13.78	-	0.99	84.98	99.75	1.01	0.03	0.96
9	MD42-1	11.73	-	1.01	88.10	100.84	0.91	0.03	1.06
10	MD42-1	11.55	-	1.01	88.33	100.89	0.90	0.03	1.07
11	MD41-633	7.28	-	10.31	79.83	97.42	0.61	0.35	1.04
12	MD213_216	7.15	-	8.87	83.73	99.75	0.60	0.30	1.09
13	MD213_216	13.7	-	4.39	81.21	99.30	0.98	0.13	0.90

Примечание: *При расчете формульных коэффициентов вычиталась часть FeS_2 .

3.4.1.2. Сфалерит

В рудах Малмыжского месторождения выделяется две генерации сфалерита. Более ранний представлен крупными кристаллами преимущественно в ассоциации с галенитом, пиритом и халькопиритом в кальцит-сульфидных или кварц-карбонат-сульфидных прожилках (рис. 3.30 а, 3.31, 3.32).

Цвет сфалерита обычно черный (марматит), реже светло-коричневый. В единичных случаях, в карбонатных прожилках наблюдаются зональные кристаллы сфалерита (размером около 6 мм) кубической формы светло-коричневого цвета с оторочкой черного сфалерита (около 2 мм), преимущественно неправильной формы или в виде тетраэдрических кристаллов.

В качестве примесей в сфалерите постоянно присутствует железо (до 4.9 мас. % Fe) и медь (до 4.3 мас. % Cu). В таких зернах под микроскопом всегда отмечается эмульсионная вкрапленность халькопирита (рис. 3.31, 3.32). Часто также в виде изоморфной примеси также установлены кадмий (до 2.6 мас. % Cd) и марганец (до 2.2 мас. % Mn) (табл. 3.12).

Таблица 3.12. Химический состав и формульные коэффициенты сфалерита.

№	Содержания в мас. %							Формульные коэффициенты					
	S	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd	Сумма	S	Mn	Fe	Cu	Zn	Cd
1	32.80	-	2.80	1.64	63.00	-	100.24	0.99	-	0.05	0.03	0.93	-
2	32.74	-	0.64	-	66.23	-	99.61	1.00	-	0.01	-	0.99	-
3	32.86	-	-	-	67.08	-	99.95	1.00	-	-	-	1.00	-
4	33.29	0.84	0.72	-	65.96	0.73	101.53	1.00	0.01	0.01	-	0.97	0.01
5	33.02	0.83	0.58	-	65.59	-	100.01	1.00	0.01	0.01	-	0.97	-
6	33.31	0.44	0.66	0.74	65.23	-	100.38	1.00	0.01	0.01	0.01	0.96	-
7	33.22	-	2.81	2.86	61.75	-	100.64	1.00	-	0.05	0.04	0.91	-
8	33.15	2.40	2.56	1.45	60.82	-	100.38	1.00	0.04	0.04	0.02	0.90	-
9	33.25	0.92	1.08	2.17	63.71	0.62	101.74	0.99	0.02	0.02	0.03	0.93	0.01
10	32.90	-	3.15	1.90	63.54	-	101.49	0.98	-	0.05	0.03	0.93	-
11	32.47	-	0.74	-	66.78	-	100.00	0.99	-	0.01	-	1.00	-
12	32.85	-	0.63	0.24	65.90	-	99.62	1.00	-	0.01	-	0.98	-
13	32.91	2.17	0.93	-	63.96	-	99.97	1.00	0.04	0.02	-	0.95	-
14	32.87	-	2.28	1.92	61.27	1.91	100.24	1.00	-	0.04	0.03	0.91	0.02
15	31.91	-	4.77	3.68	58.19	2.61	101.16	0.97	-	0.08	0.06	0.87	0.02
16	32.86	-	3.70	-	64.00	-	100.56	0.99	-	0.06	-	0.95	-
17	31.36	0.84	2.87	17.92	46.44	1.21	100.65	0.96	0.01	0.05	0.28	0.69	0.01
18	32.68	-	0.46	-	64.56	0.87	98.57	1.01	-	0.01	-	0.98	0.01
19	33.62	-	0.44	-	65.12	-	99.18	1.02	-	0.01	-	0.97	-

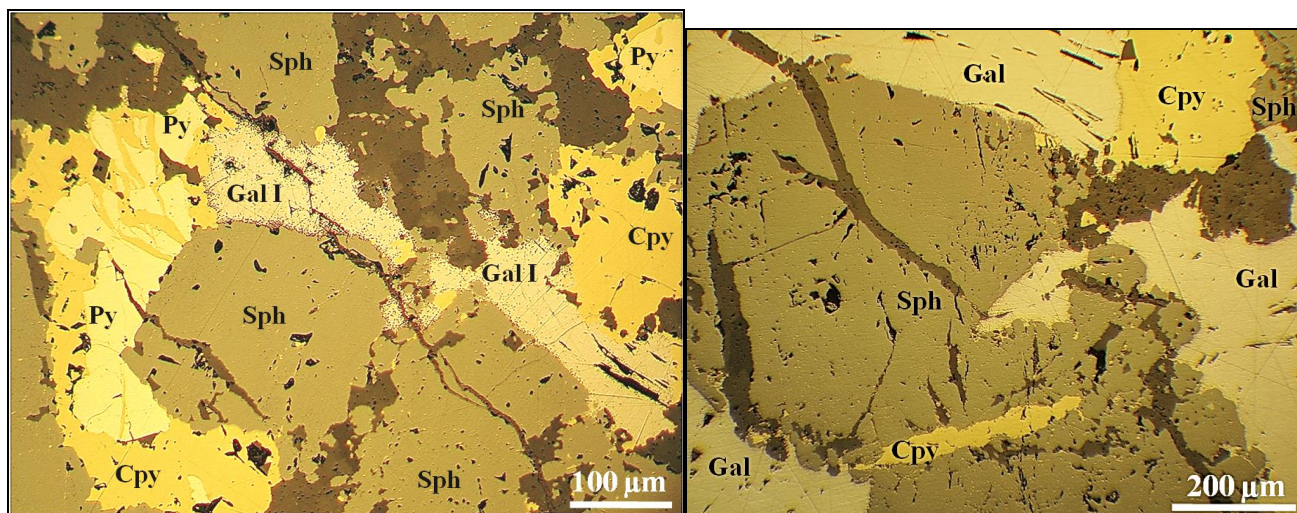


Рис. 3.31. Крупные кристаллы раннего галенита (Gal) в ассоциации с ранним сфалеритом (Sph), халькопиритом (Cpy) и пиритом (Py).

Поздний сфалерит представлен в основном в виде зон замещения халькопирита (размером до 20 мкм), формирующихся в нем вокруг пор и флюидоподводящих каналов (рис. 3.28; 3.31 а, г, е; 3.39 а, б). Такой сфалерит по составу и примесям идентичен

раннему, но наблюдается в ассоциации с блеклыми рудами, селенистым галенитом, гесситом, курилитом, науманнитом, котульскитом (табл. 3.13).

Таблица 3.13. Химический состав и минеральные ассоциации позднего сфалерита.

№	Образец	S	Fe	Cu	Zn	Cd	Сумма	Примечание
1	MD216-297	33.14	3.97	3.14	60.8	0.73	101.78	зерно в халькопирите с Se-галенитом
2	MD216-297	33.19	10.47	10.36	47.17	0.64	101.83	зерно в халькопирите с курилитом
3	MD216-297	34.71	1.08	0.78	62.91	0.81	100.29	зерно в халькопирите с курилитом
4	MD216-297	32.54	3.64	2.97	60.45	0.79	100.39	зерно в халькопирите с гесситом
5	MD216-297	34.31	11.32	10.78	43.03	0.29	99.73	зерно в халькопирите с сопчеитом
6	MD216-297	32.55	3.36	2.9	60.97	0.77	100.55	зерно в халькопирите с котульскитом
7	MD216-297	33.95	3.66	3.22	59.59	0.45	100.87	зерно в халькопирите с котульскитом
8	MD86-102.5	33.36	1.63	-	65.55	-	100.54	зерно в пирите с борнитом, халькозином и цумоитом
9		33.64	1.71	-	65.49	-	100.84	
10	MD86-102.5	33.93	6.42	5.42	54.46	0.33	100.56	зерно в халькопирите с Se-галенитом
11	MD216	33.21	1.72	-	64.01	0.19	99.13	зерно в халькопирите с Bi-галенитом
12		32.91	1.86	-	64.9	0.34	100.01	
13	MD216	32.95	1.28	-	65.13	0.33	99.69	зерно в халькопирите с Se-галенитом
14		32.97	0.96	-	65.87	0.29	100.09	
15		32.85	1.1	-	64.94	0.24	99.13	
16	MD213-115	31.61	4.37	3.89	61.45	0.47	101.79	зерно в халькопирите с науманитом, клаусталитом и Se-галенитом

Примечание: представлены результаты химического состава минералов в мас. %; в анализах может присутствовать часть захваченного железа и меди из пирита и халькопирита.

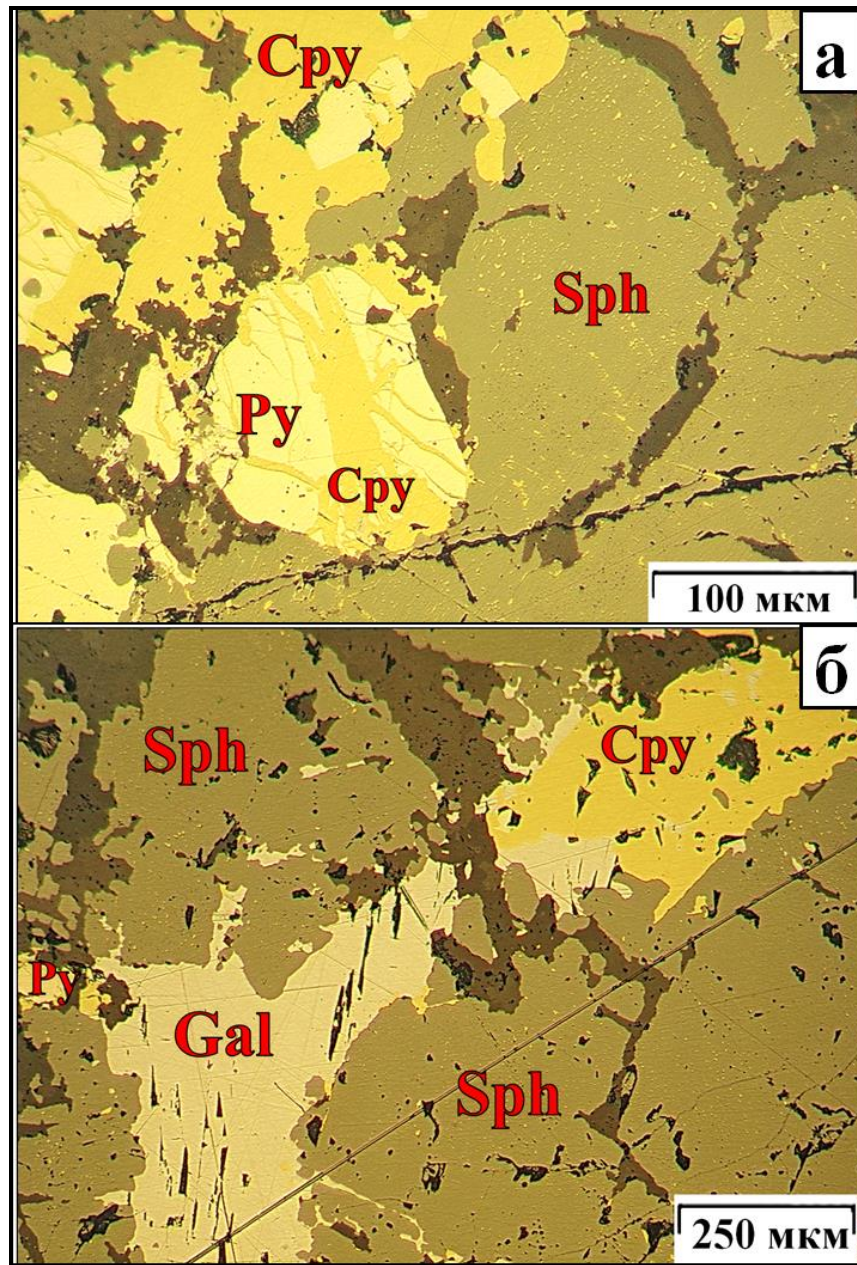


Рис. 3.32. Крупные кристаллы раннего сфалерита (Sph) в ассоциации с ранним галенитом (Gal), халькопиритом (Cpy) и пиритом (Py).

3.4.1.3. Молибденит

Молибденит в незначительных количествах установлен в рудах всех участков месторождения. Встречаются как его редкие единичные кристаллы в силикатной основной массе пород (рис. 3.34 в; 3.35 а), так тонкие прожилки или гнезда в ассоциации с основными рудными минералами. Значительные скопления молибденита наблюдаются в кварц-серицитовых метасоматитах и кварц-карбонатных прожилках (рис. 3.33 а; 3.34 а, б). Иногда наблюдаются его включения в пирите (рис. 3.34 а, д, е; 3.35 б) и халькопирите (рис. 3.33 б). Также молибденит часто ассоциирует с высокопробным самородным золотом участка Равнина (рис. 3.27; 3.34 е).

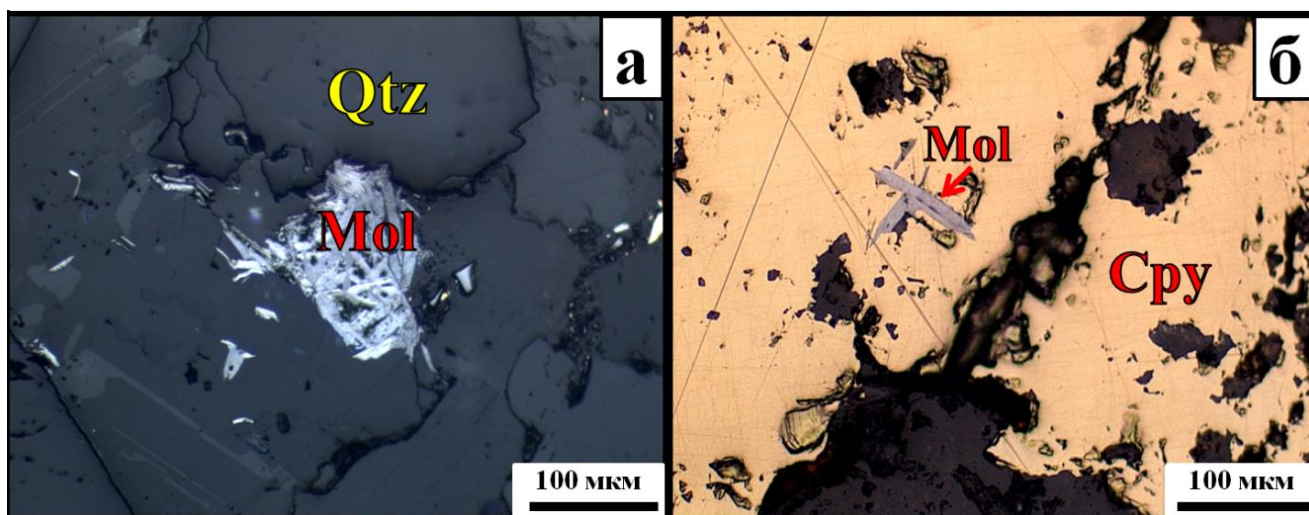


Рис. 3.33. Молибденит в рудах Малмыжского месторождения в ассоциации с кварцем (а) и в ассоциации с халькопиритом (б).

Примечание: Mol – молибденит, Cpy – халькопирит, Qtz – кварц.

Таблица 3.14. Химический состав и формульные коэффициенты молибденита.

№	Образец	Содержание в мас. %				Формульные коэффициенты		
		S	Mo	Re	Сумма	S	Mo	Re
1	MD42-2*	40.19	59.81	-	100.00	2.00	1.00	-
2	MD42-2*	39.58	60.42	-	100.00	1.99	1.01	-
3	MD43-1	39.57	58.65	0.72	98.94	2.00	1.00	0.01
4	MD43-1	39.93	57.58	1.49	99.00	2.00	0.98	0.01
5	MD43-1	38.94	57.84	0.60	99.38	2.00	1.00	0.01
6	MD49-1	39.35	59.03	-	98.38	2.00	1.00	-
7	MD49-1	40.46	59.37	-	99.83	2.01	0.99	-
8	MD49-1	40.02	58.02	-	98.04	2.02	0.98	-
9	MD49-1	39.91	59.44	-	99.35	2.00	1.00	-
10	MD 49-1-1	39.26	60.39	-	99.65	1.98	1.02	-
11	MD 49-1-1	39.23	61.04	-	100.27	1.97	1.03	-
12	MD166-497	36.28	63.66	-	99.95	1.90	1.10	-
13	MD142-205.5	36.34	63.37	-	99.71	1.90	1.10	-
14	MD142-205.5	36.09	65.34	-	101.43	1.87	1.13	-
15	99891/141	38.09	60.30	0.34	98.73	1.95	1.05	-
16	99891/141	37.63	61.41	-	99.04	1.93	1.07	-
17	99891/141*	37.31	62.69	-	100.00	1.92	1.08	-
18	99891/141*	37.44	62.56	-	100.00	1.92	1.08	-
19	99891/141*	36.53	63.47	-	100.00	1.90	1.10	-
20	MD86-102.5*	38.35	61.65	-	100.00	1.95	1.05	-

Примечание: *результаты анализа химического состава минералов нормированы до 100 мас. %.

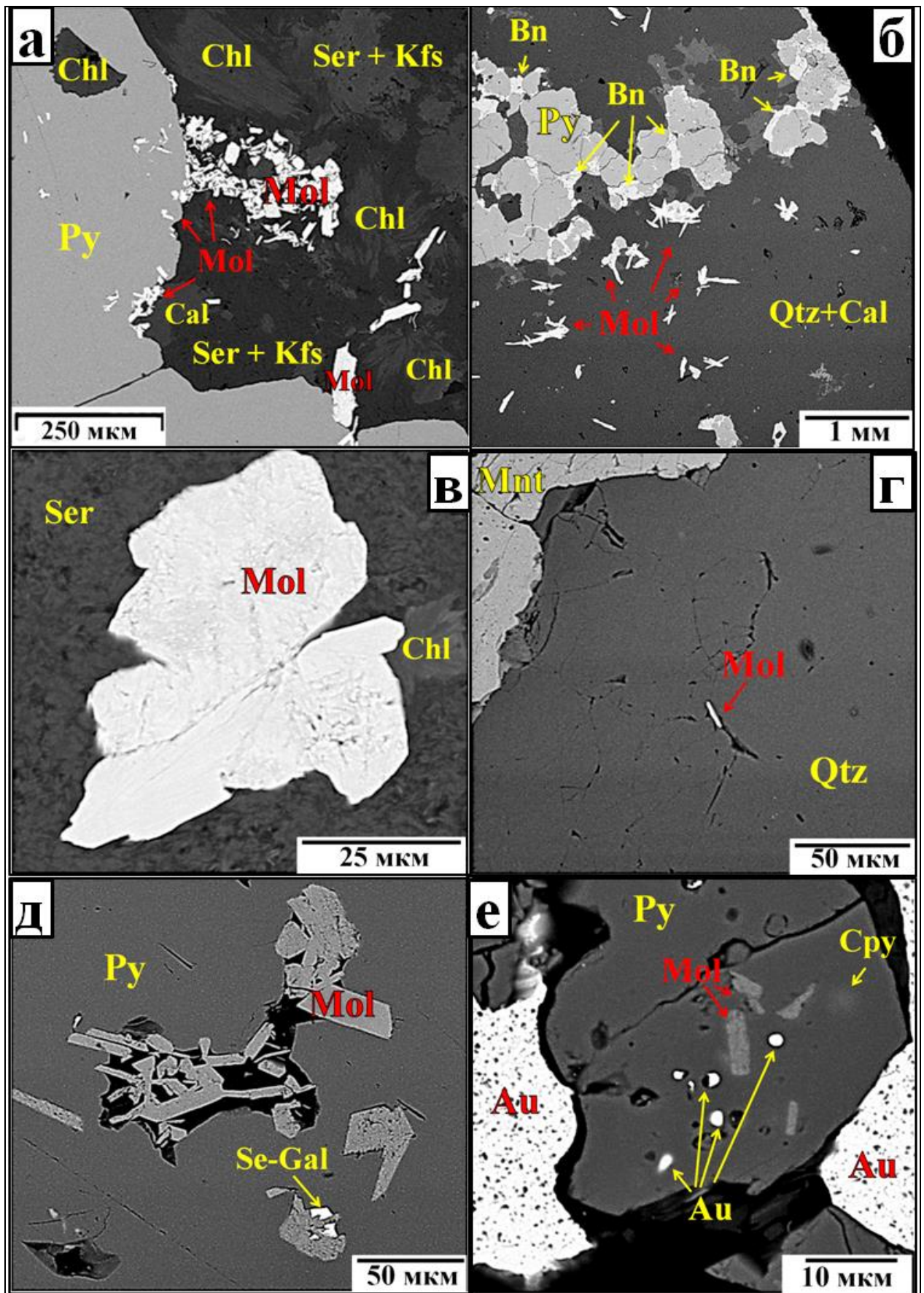


Рис. 3.34. Ассоциации молибденита (Mol) в рудах месторождения.

Примечание: Mnt – магнетит; Py – пирит; Cpy – халькопирит; Bn – борнит; Se-Gal – селенистый галенит; Au – самородное золото; Qtz – кварц; Ser – серицит; Cal – кальцит; Kfs – калиевый полевой шпат; Chl – хлорит.

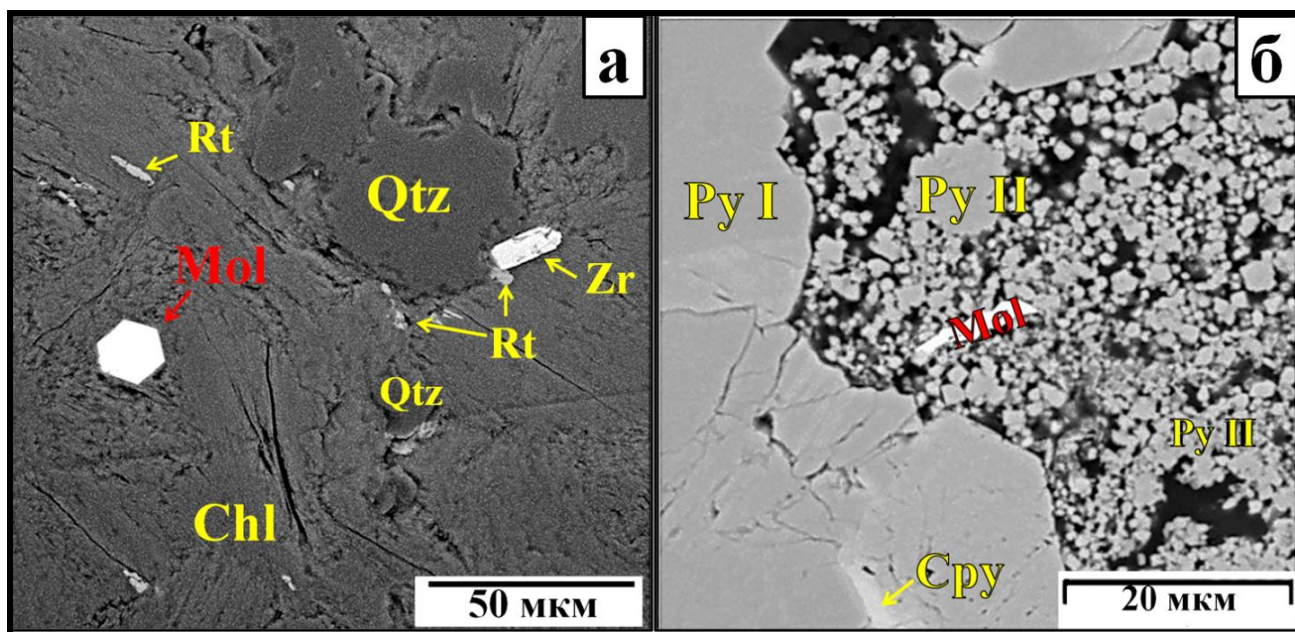


Рис. 3.35. Ассоциации молибденита (Mol) в рудах месторождения: а – молибденит в кварц-хлоритовых метасоматитах; б – взаимоотношение молибденита с ранним (Py I) и поздним (Py II) пиритом. Примечание: Сру – халькопирит; Qtz – кварц; Chl – хлорит; Zr – циркон; Rt – рутил.

Кристаллы молибденита имеют облик гексагональных табличек, реже встречаются призматические кристаллы. Обычно он наблюдается в виде листовых или чешуйчатых агрегатов, иногда достигающих в диаметре 0.5 мм. Содержание молибдена колеблется в пределах 57.6–65.3 мас. % и серы – 36.3–40.5 мас. %. В молибдените установлена изоморфная примесь рения до 1.5 мас. % (табл. 3.14).

3.4.2. Теллуриды и селениды

Теллуриды и селениды составляют существенную часть рудной Au-Ag минерализации эпитермальных месторождений, где их выделяют в особые типы. Для таких типов минерализации характерны интенсивные метасоматические преобразования вмещающих пород (окварцевание, серицитизация, аргиллизация), часто отмечается несколько генераций золота и серебра, а также теллуридов и селенидов Au-Ag и Pb-Bi составов (Коваленкер и др., 1997; Lindgren, 1933, 1937 и др.).

Разнообразие теллуридов и селенидов диагностируемых в различных золото-медно-порфировых системах – фактор, свидетельствующий об их важном генетическом значении. Пространственная локализация минералов групп теллуридов и селенидов, непосредственно, в основных штоках указывает на наложенность эпитермальной минерализации участвовавшей в формировании порфировых систем. Теллур и селен на

Малмыжском месторождении относятся к элементам типичным для второстепенных рудных минералов связанных с производными кварц-серицитового метасоматоза.

При детальном исследовании руд Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения в них установлено присутствие теллуридов и селенидов в составе благороднометальной ассоциации Ag-Au – гессит (Ag_2Te), эмпрессит (AgTe), науманнит (Ag_2Se), курилит ($\text{Ag}_8\text{Te}_3\text{Se}$), калаверит (AuTe_2), фазы состава Ag-Te-Se и Ag-Bi-Se; минералов платиновой группы – сопчеит ($\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$), котульскит (PdTe), меренскит (PdTe_2); а также минералов ассоциации Pb-Bi – алтаит (PbTe), клаусталит (PbSe), кавацулит ($\text{Bi}_2(\text{Te,Se,S})_3$), тетрадимит ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), цумоит (BiTe), бабкинит ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2(\text{S,Se})_3$); колорадоит (HgTe).

Тетрадимит ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$) – наиболее распространенный из теллуридов минерал, обнаруживается чаще всего в качестве спутника в гидротермальных золоторудных месторождениях. В рудах Малмыжского месторождения тетрадимит встречается редко. Наблюдаются также **кавацулит ($\text{Bi}_2(\text{Te,Se,S})_3$)** и **цумоит (BiTe)**, но только в виде редких включений в пирите кварц-серицитовых ($\pm$ кальцит $\pm$ каолинит) метасоматитов. Размер таких включений обычно не превышает 5 мкм. Крупные включения тетрадимита (рис. 3.36 г) и кавацулита (рис. 3.36 в), размером около 30 мкм установлены в образце с высокопробным золотом, калаверитом, алтаитом, колорадоитом, голдфилдитом и баритом (участок Долина). Включения цумоита размерами до 3 мкм установлены в образцах всех участков месторождения. В ассоциации с цумоитом наблюдаются также включения самородных золота и висмута, гессита, селенистого галенита и блеклых руд (рис. 3.36 б).

Вариации химического состава теллуридов и селенидов висмута (цумоита, кавацулита и тетрадимита) Малмыжского месторождения представлены на рисунке 3.37.

Бабкинит ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2(\text{S,Se})_3$) – редкий минерал, в рудах месторождения установлены его включения в пирите и халькопирите из зон кварц-серицитовых метасоматитов с кальцитом и глинистыми минералами (участок Долина). В тесном парагенезисе с ним часто наблюдаются селениды и теллуриды серебра: гессит и науманит (рис. 3.36 а). Также встречаются включения бабкинита в пирите и халькопирите в ассоциации с селенистым галенитом, колорадоитом, клаусталитом, сфалеритом, борнитом, блеклыми рудами (рис. 3.36 а; 3.38).

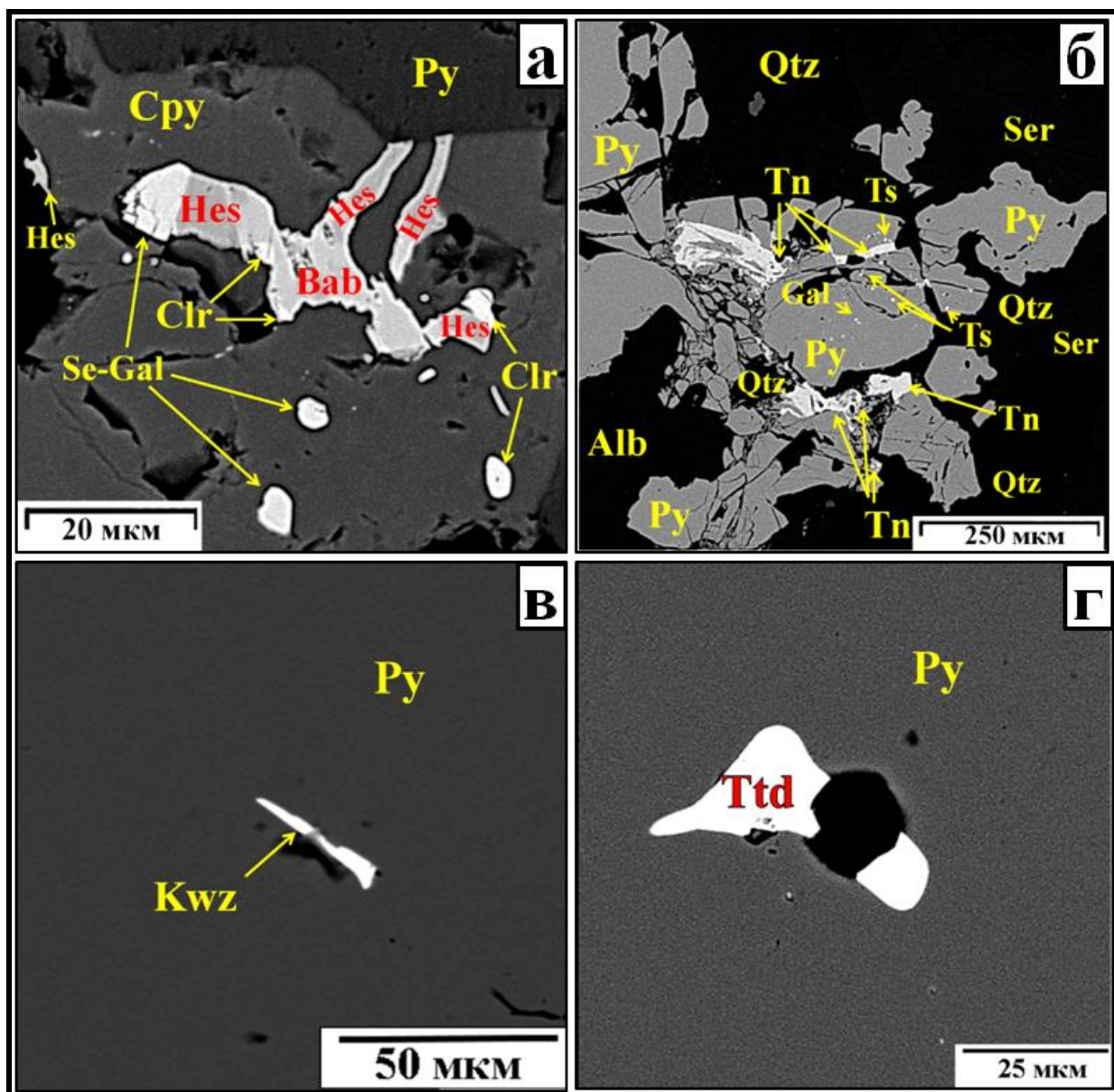


Рис. 3.36. Характер выделений теллуридов и селенидов висмута (изображения в обратно рассеянных электронах): бабкинит (Bab), цумоит (Ts), кавацулит (Kwz), тетрадимит (Ttd). Примечание: халькопирит (Cpy), пирит (Py), гессит (Hes), колорадоит (Clr), галенит (Gal), селенистый галенит (Se-Gal), теннантит (Tn), кварц (Qtz), серицит (Ser), альбит (Alb).

Клаусталит ($PbSe$) – селенид свинца из группы галенита, образует неограниченные твёрдые растворы с PbS . В отличие от селенсодержащего галенита является редким минералом руд месторождения. Установлены включения клаусталита размером до 4 мкм в халькопирите и пирите из зон кварц-серицитовых метасоматитов с кальцитом и глинистыми минералами. В парагенезисе с ним часто встречается науманит и поздний сфалерит. Он также наблюдается в пирите в ассоциациях с бабкинитом, селенистым галенитом, блеклыми рудами, борнитом (рис. 3.38). Часто в составе клаусталита присутствует примесь серы (рис. 3.39).

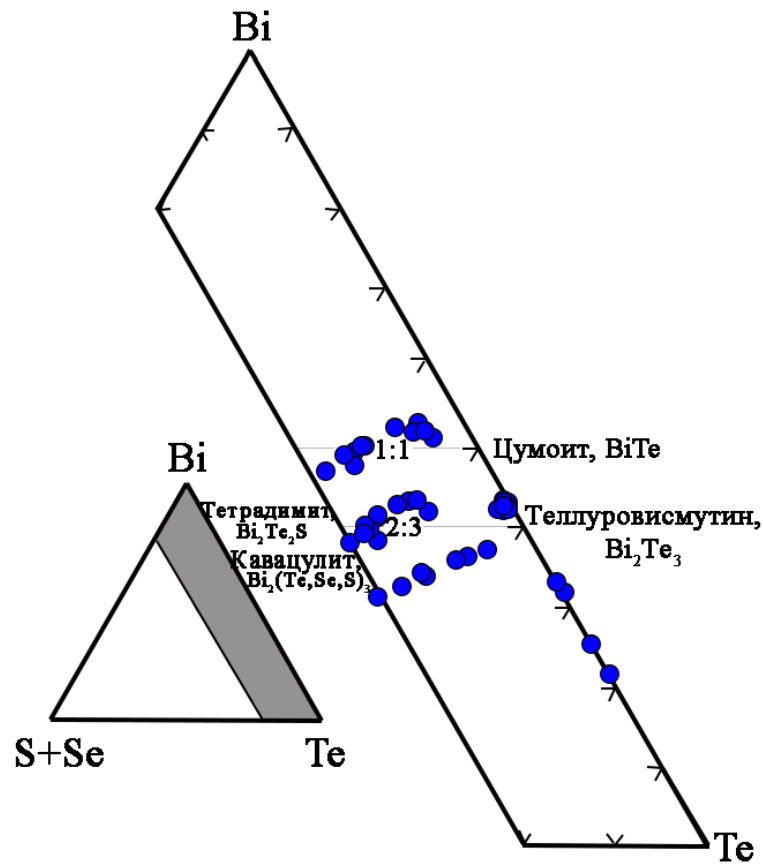


Рис. 3.37. Вариации Bi-S+Se-Te для цумоита, кавацилита и тетрадимита Малмыжского Au-Cu месторождения (ат. %).

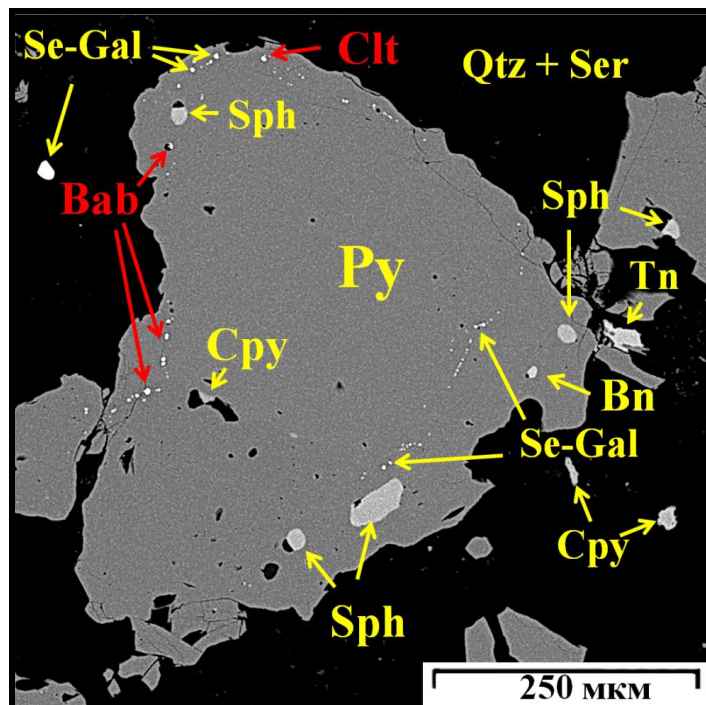


Рис. 3.38. Пирит (Py) из зоны кварц-серицитовых (Qtz + Ser) метасоматитов с включениями халькопирита (Cpy), борнита (Bn), сфалерита (Sph), селенистого галенита (Se-Gal), теннантита (Tn), клаусталита (Clт), бабкинита (Bab).

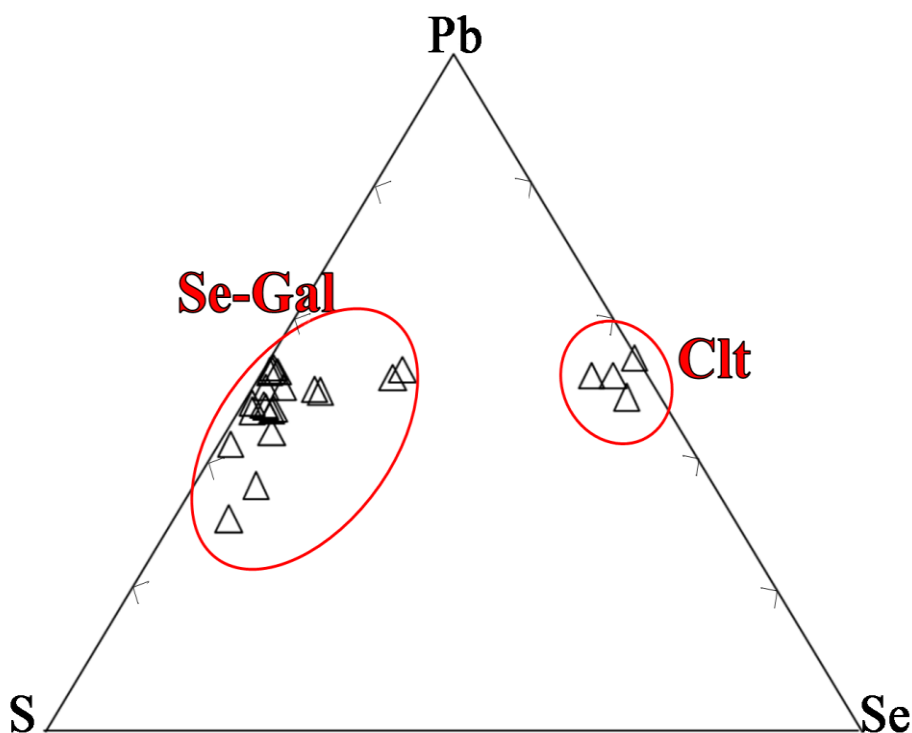


Рис. 3.39. Вариации Pb-S-Se для селенистого галенита (Se-Gal) и клаусталита (Clт) Малмыжского Au-Cu месторождения (ат. %).

Алтаит ($PbTe$) – редкий минерал. В рудах месторождения обнаружен в одном образце пирита из кварц-серицитовых метасоматитов с кальцитом и каолинитом, где также установлены: высокопробное золото, калаверит, колорадоит, тетрадимит, кавацулит, голдфилдит и барит (участок Долина). Размеры включений алтаита достигают 12 мкм, для него характерна парагенетическая ассоциация с колорадоитом (рис. 3.40 в).

Колорадоит ($HgTe$) установлен в нескольких образцах на участках Долина и Свобода. Встречается в виде нитевидных прожилков или зерен, размером до 30 мкм в диаметре. Он образует включения в пирите или реже в халькопирите в ассоциации с самородным золотом (рис. 3.26 а, б), калаверитом, алтаитом (рис. 3.40 в), бабкинитом, гесситом, селенистым галенитом (рис. 3.36 а).

Калаверит ($AuTe_2$) установлен в кварц-серицит-сульфидных прожилках с кальцитом и глинистыми минералами развивающихся по калиевым метасоматитам (участок Долина), где представлен включениями в пирите размерами до 80 мкм (рис. 3.40 а, б). Помимо калаверита, в пирите здесь установлены включения: самородного золота (высокопробного), тетрадимита, кавацулита, колорадоита, алтаита, голдфилдита, халькозина, блеклых руд, селенистого галенита, сфалерита, моноцита-Se и барита.

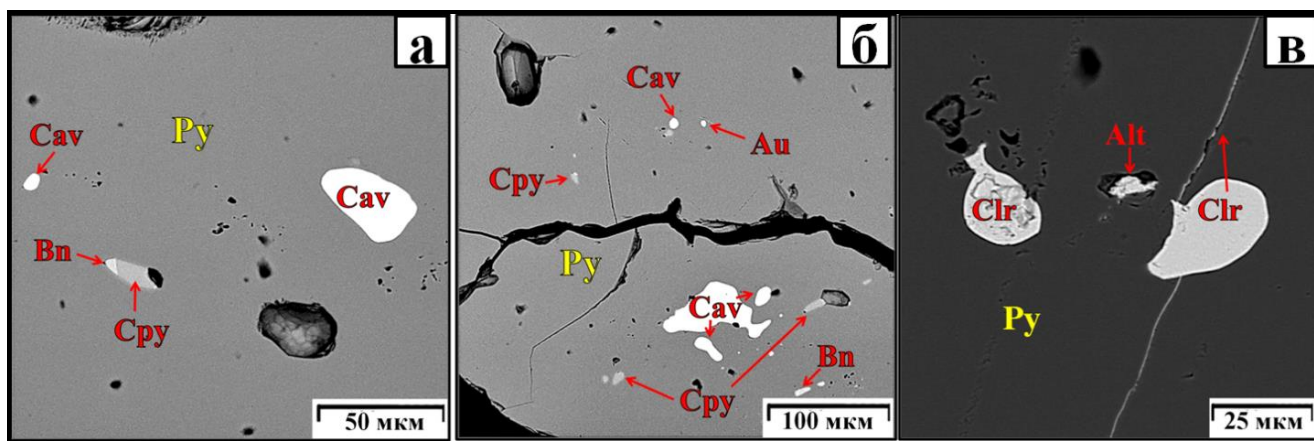


Рис. 3.40. а – Включения калаверита (Cav) и халькопирита (Cpy) с борнитом (Bn) в пирите (Py); б – Пирит с включениями калаверита, самородного золота (Au), халькопирита и борнита; в – Пирит с включениями алтаита (Alt) и колорадоита (Clr).

Гессит (Ag_2Te) – самый распространенный минерал теллура в рудах месторождения и встречается на всех его участках. Он представлен включениями в пирите, халькопирите, сфалерите, кварце или реже сериците. Гессит встречается в ассоциации с науманитом, эмпресситом, курилитом, селенистым галенитом, блеклыми рудами, борнитом, халькозином, самородным золотом, бабкинитом, колорадоитом, МПГ. Химический состав и расчетные формулы гессита представлены в таблице 3.15 (ан. 7–8). Среди примесей в гессите иногда встречается палладий (до 0.9 мас. %), сера (до 2.3 мас. % во включении в кварц-серицитовом метасоматите, без ассоциации с сульфидами), селен (до 0.5 мас. %). Единичное зерно гессита с примесью палладия установлено в образце из Центрального участка, содержащего эмпрессит (рис. 3.42 а).

Эмпрессит ($AgTe$) – редкий минерал в рудах месторождения. На участке Долина установлены включения эмпрессита размером около 1 мкм вокруг каверн в халькопирите в ассоциации с поздним борнитом. В кварц-сульфидном прожилке Центрального участка (рис. 3.42 а) обнаружено крупное зерно эмпрессита размером 20 мкм (рис. 3.42 б), а также его значительные скопления с гесситом. Иногда эмпрессит и гессит представлены «гроздьями» из зерен размером 1–2 мкм, при этом на границах таких агрегатов встречается самородный теллур (рис. 3.32 в). Химический состав и расчетная формула крупного зерна эмпрессита представлена в таблице 3.14 (ан. 9–10).

Науманнит (Ag_2Se) установлен в рудах месторождения преимущественно среди зон кварц-серицитовых метасоматических изменений. Он образует ассоциации с поздним сфалеритом и селенистым галенитом в халькопирите (рис. 3.41 а) или в пирите в ассоциации с гесситом, селенистым галенитом, борнитом и халькопиритом (рис. 3.41 б). В единичных случаях наблюдался вокруг каверн в халькопирите заполненных

кальцитом. Химический состав и расчетные формулы науманита представлены в таблице 3.15 (ан. 11–15). Науманнит содержит примеси серы (до 2.5 мас. % S), золота (до 3.7 мас. % Au, возможно ассоциация с самородным золотом, размер включения которого менее 1 мкм) и теллура (до 5.4 мас. % Te в однородном зерне, рис. 3.41 б).

Таблица 3.15. Химический состав и формульные коэффициенты теллуридов и селенидов серебра.

№	S	Se	Ag	Te	Сумма	Расчетная формула
1	—	5.12	68.66	26.82	100.60	$\text{Ag}_{8.38}\text{Te}_{2.77}\text{Se}_{0.85}$
2	—	6.00	68.05	25.38	99.43	$\text{Ag}_{8.36}\text{Te}_{2.64}\text{Se}_{1.01}$
3	—	5.93	68.18	25.29	99.40	$\text{Ag}_{8.38}\text{Te}_{2.63}\text{Se}_{1.00}$
4	—	5.52	61.84	29.91	97.27	$\text{Ag}_{7.84}\text{Te}_{3.21}\text{Se}_{0.96}$
5	—	5.64	61.78	29.72	97.14	$\text{Ag}_{7.84}\text{Te}_{3.19}\text{Se}_{0.98}$
6	—	6.13	62.17	29.81	98.11	$\text{Ag}_{7.79}\text{Te}_{3.16}\text{Se}_{1.05}$
7	—	0.79	63.88	35.92	100.59	$\text{Ag}_{2.01}\text{Te}_{0.96}\text{Se}_{0.03}$
8	—	—	63.36	36.44	99.80	$\text{Ag}_{2.02}\text{Te}_{0.98}$
9	—	—	45.55	53.02	98.58	$\text{Ag}_{1.01}\text{Te}_{0.99}$
10	—	—	47.20	51.94	99.14	$\text{Ag}_{1.04}\text{Te}_{0.96}$
11	—	23.77	73.71	—	97.48	$\text{Ag}_{2.08}\text{Se}_{0.92}$
12	2.44	23.51	72.79	—	98.74	$\text{Ag}_{1.91}\text{Se}_{0.84}\text{S}_{0.25}$
13	—	26.96	73.04	—	100.00	$\text{Ag}_{1.99}\text{Se}_{1.01}$
14	—	25.52	74.48	—	100.00	$\text{Ag}_{2.04}\text{Se}_{0.96}$
15	—	28.30	69.95	1.75	100.00	$\text{Ag}_{1.91}\text{Se}_{1.05}\text{Te}_{0.04}$

Примечание: представлены данные анализа курилита в мас. % по двум зернам (ан. 1–6); гессита по двум зернам (ан. 7–8); эмпрессита по одному зерну (ан. 9–10), науманита по четырем зернам (ан. 11–15).

Курилит ($\text{Ag}_8\text{Te}_3\text{Se}$) – редкий минерал, установлен на участке Свобода в халькопиритовых прожилках, где обнаружены минералы платиновой группы (МПП). Курилит образует включения в халькопирите или сфалерите размерами до 15 мкм (рис. 3.41 д, е), где встречается в ассоциации с гесситом, науманитом, сопчеитом. Химические составы зерен и формула в расчете на 12 атомов представлены в таблице 3.15 (ан. 1–6). Впервые курилит был описан в рудах Прасоловского Au–Ag месторождения на Курилах в ассоциации с тетраэдритом, сиванитом, петцитом и гесситом (Kovalenker et al., 2010). Он отмечается и среди благороднометальной минерализации Баимской рудной зоны Западной Чукотки (Николаев и др., 2016).

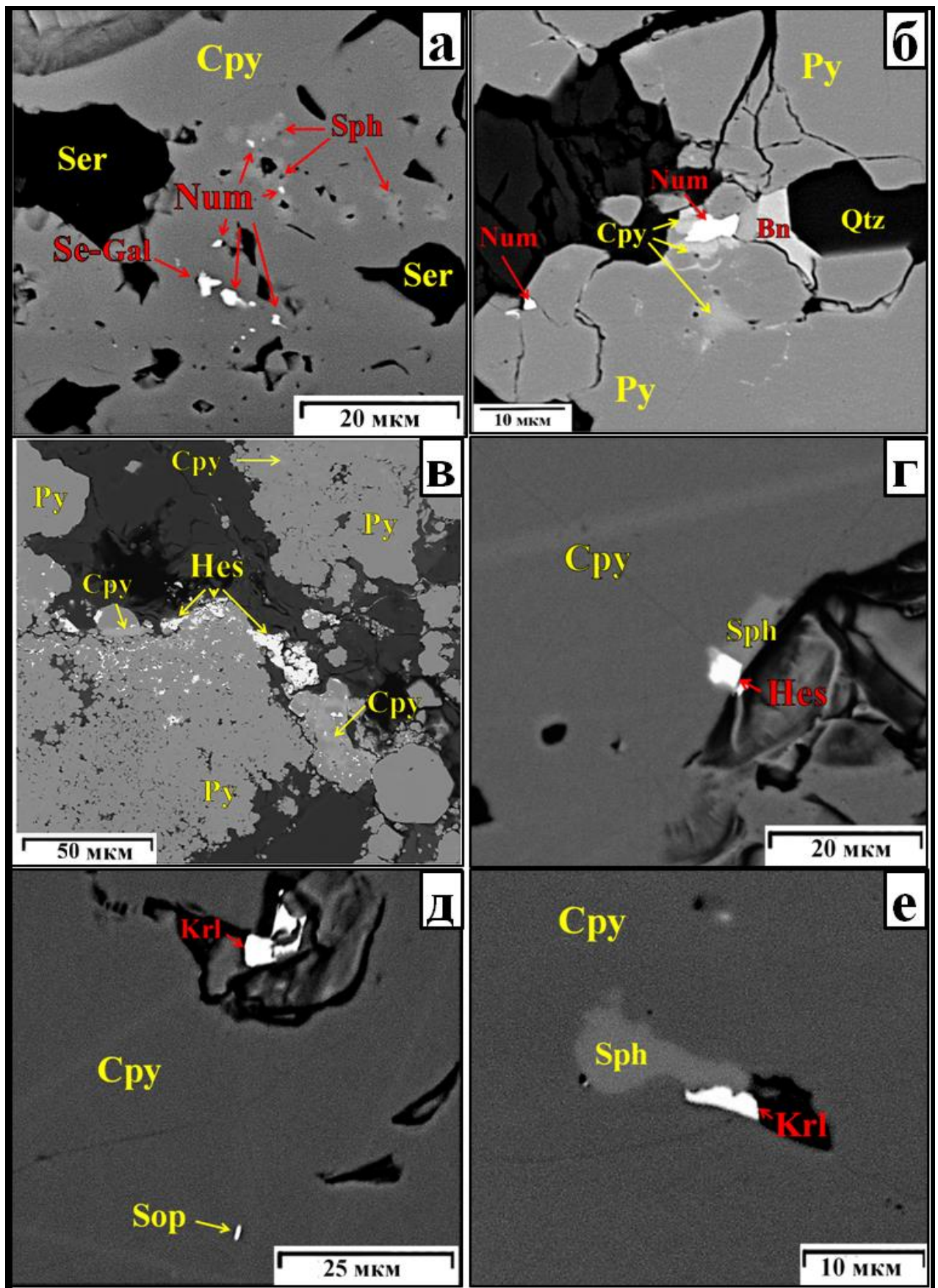


Рис. 3.41. Минеральные ассоциации теллуридов серебра в рудах (изображения в обратно-рассеянных электронах): науманнит (Num), гессит (Hes), курилит (Krl).

Примечание: халькопирит (Cpy), пирит (Py), сфалерит (Sph), селенистый галенит (Se-Gal), сопчеит (Sop), борнит (Bn), кварц (Qtz), серицит (Ser).

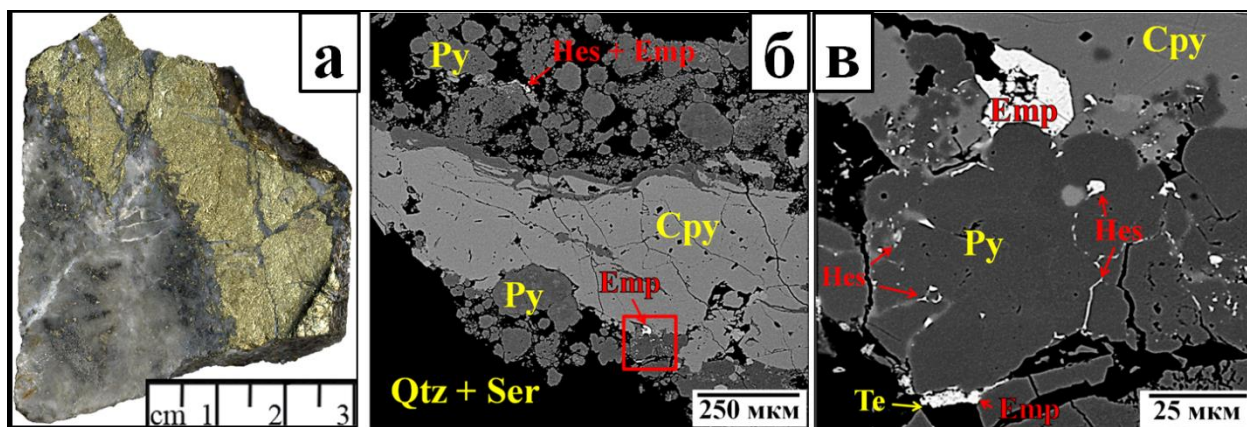


Рис. 3.42. Ассоциация эмпрессита (Emp) с гесситом (Hes) в позднем пирите (Py).

а – Образец кварц-сульфидного прожилка в котором установлен эмпрессит (Центральный участок). *б* и *в* – Минералы в ассоциации с эмпресситом (изображения в обратно-рассеянных электронах, в разном масштабе).

Примечание: халькопирит (Cpy), кварц (Qtz), серицит (Ser), самородный теллур (Te).

Фазы Ag–Te–Se и Ag–Bi–Se установлены в ассоциации с селенистым галенитом, гесситом, науманитом, самородным висмутом, как включения в халькопирите размером, не превышающим 3 мкм. В связи с этим провести количественный анализ фаз не представилось возможным.

3.4.2.1. Минералы платиновой группы (МПГ)

Золото-медно±молибден-порфировые месторождения являются одним из перспективных источников получения элементов платиновой группы (ЭПГ), среди которых преобладает палладий (Economou-Eliopoulos, 2010, 2017; McFall et al., 2018; Tarkian, Stribrny, 1999). Ассоциация теллуридов палладия, как основных минералов платиновой группы (МПГ), с медными минералами в Cu±Mo±Au±Pd±Pt порфировых месторождениях считается маркером присутствия палладия и платины в качестве полезных компонентов руд (Economou-Eliopoulos, 2010).

Сведения о минеральных формах нахождения ЭПГ в рудах порфировых месторождений не многочисленны, а новые находки МПГ в них представляют интерес для познания процессов образования собственно порфировых систем.

В последние годы, повышенные содержания и минеральные формы ЭПГ были установлены в рудах порфировых месторождений различных регионов мира (рис. 3.43, табл. 3.16). В России минералы платиновой группы установлены в рудах порфировых месторождений: Малмыжское, Ак-Сугское, Кирганик, Михеевское, Рябиновое. Тем не менее, потенциал порфировых месторождений как перспективных для добычи металлов платиновой группы на сегодняшний день не выяснен и требует дальнейшего изучения.

Таблица 3.16. Обзор минералов платиновой группы обнаруженных в Cu±Au±Mo порфировых месторождениях мира (Буханова и др., 2020).

Минерал	Место находки
Меренскит $PdTe_2$	Малмыжское (Россия); Кирганик (Россия) ^а ; Ак-Суг (Россия) ^{б,ч} ; Михеевское (Россия) ^в ; Коппер-Маунтин (Канада) ^г ; Фрайди-Крик (Канада) ^{г,д} ; Лоррэйн (Канада) ^г ; Маунт Миллиган (Канада) ^{г,е,ж,з,и} ; Афтон (Канада) ^{ж,з} ; Елаците (Болгария) ^{й,к,л,м} ; Майданпек (Сербия) ^о ; Скорис (Греция) ^{п,р,с} ; Санто-Томас II (Филиппины) ^{т,о} ; Бига (Филиппины) ^о ; Мамут (Малайзия) ^о ; Рио Бланка (Чили) ^у , Бошекуль (Казахстан) ^ф
Сопчеит $Ag_4Pd_3Te_4$	Малмыжское (Россия); Михеевское (Россия) ^в ; Скорис (Греция) ^{п,р,с}
Мертиит-II $Pd_8(Sb,As)_3$	Коппер-Маунтин (Канада) ^г ; Мейпл Лифс (Канада) ^г ; Афтон (Канада) ^{ж,з}
Темагамит Pd_3HgTe_3	Фрайди-Крик (Канада) ^{г,д} ; Кирганик (Россия) ^а ; Маунт Миллиган (Канада) ^{ж,з} ; Афтон (Канада) ^{ж,з}
Котульскит $PdTe$	Малмыжское (Россия); Кирганик (Россия) ^а ; Фрайди-Крик (Канада) ^{г,д} ; Санто-Томас II (Филиппины) ^{т,о} ; Скорис (Греция) ^{п,р,с} ; Бошекуль (Казахстан) ^х ; Маунт Миллиган (Канада) ^{ж,з} ; Афтон (Канада) ^{ж,з}
Налдретит Pd_2Sb	Малмыжское (Россия); Маунт Миллиган (Канада) ^{е,ж,з,и} ; Афтон (Канада) ^з
Стибиопалладинит Pd_5Sb_2	Маунт Миллиган (Канада) ^{ж,з} , Афтон (Канада) ^{ж,з}
Мончеит $(Pt,Pd)(Bi,Te)_2$	Елаците (Болгария) ^{й,к,л,м} ; Скорис (Греция) ^{п,р,с} ; Санто-Томас II (Филиппины) ^{т,о}
Кейтконнит $Pd_{20}Te_7$	Кирганик (Россия) ^а
Палладоарсенит Pd_2As	Елаците (Болгария) ^{й,к,л,м}
Арсенопалладинит Pd_8As_3	Малмыжское (Россия), Ак-Суг (Россия) ^ч
Майченерит $PdBiTe$	Рябиновое (Россия) ^ц ; Елаците (Болгария) ^{й,к,л,м}
Соболевскит $PdBi$	Скорис (Греция) ^{п,р,с}
Сперрилит $PtAs_2$	Мамут (Малайзия) ^о ; Маунт Миллиган (Канада) ^{ж,з} ; Афтон (Канада) ^{ж,з}
Эрликманит OsS_2	Рябиновое (Россия) ^ц

Использованные литературные источники: ^аСидоров и др., 2017; ^бBerzina et al., 2007; ^вPlotinskaya et al., 2018; ^гNixon et al., 2004; ^дFischl, 2015; ^еLeFort et al., 2011; ^жHanley, MacKenzie, 2009; ^зGaragan, 2014; ^иThompson et al., 2001; ^йAugé et al., 2005; ^кBogdanov et al., 2005; ^лKehayov et al., 2003; ^мTarkian et al., 2003; ^оTarkian and Stribrny, 1999; ^пEconomou-Eliopoulos and Eliopoulos, 2000; ^рEliopoulos, Economou-Eliopoulos, 1991; ^сMcFall et al., 2018; ^тTarkian and Koopmann, 1995; ^уCrespo et al., 2018; ^фФилимонова, 1984; ^хФилимонова, Терехович 1971; ^цКоваленкер и др., 1996; ^чКужугет и др., 2015.



Рис. 3.43. Локализация порфировых месторождений с $\text{Cu}\pm\text{Mo}\pm\text{Au}\pm\text{Pd}\pm\text{Pt}$ (Economou-Eliopoulos, 2010; с дополнениями).

Впервые, присутствие соединений теллура с палладием в рудах Малмыжского месторождения отмечено Ивановым В.В. с соавторами (Иванов и др., 2013). При детальном исследовании минерального состава руд, проведенных автором, в мощных пирит-халькопиритовых прожилках были установлены и другие МПГ: сопчеит $\text{Ag}_4\text{Pd}_3\text{Te}_4$, котульскит PdTe , меренскит PdTe_2 , арсенопалладинит $\text{Pd}_8(\text{AsSb})_3$ и налдретит Pd_2Sb (табл. 3.17). Халькопиритовые прожилки с МПГ отобраны из керна скважины пересекающей зону кварц-сульфидного штокверка среди гидротермальной брекчии с интенсивными кварц-серицит-хлоритовыми вторичными изменениями (рис. 3.44, глубина 297 м; содержания золота – 4.89 г/т, меди – 3.11%).

Сопчеит – наиболее распространенный минерал палладия в рудах Малмыжского месторождения. Включения сопчеита приурочены к кавернам и порам в халькопирите (рис. 3.41 д), что свидетельствует об его более позднем отложении по отношению к основным пирит-халькопиритовым рудам. Размеры включений сопчеита достигают 35 мкм (рис. 3.45, 5.46). Химические анализы сопчеита и расчетные формулы представлены в таблице 3.17 (ан. 1–5), расчетная формула по 32 анализам – $\text{Ag}_{3.90-4.03}\text{Pd}_{2.98-3.01}\text{Te}_{4.05-4.13}$. Сопчеит не содержит примесей, однако в единичных случаях установлена примесь селена до 20 мас. %, которая, вероятно, связана с включениями науманнита размерами, не превышающими 1 мкм.

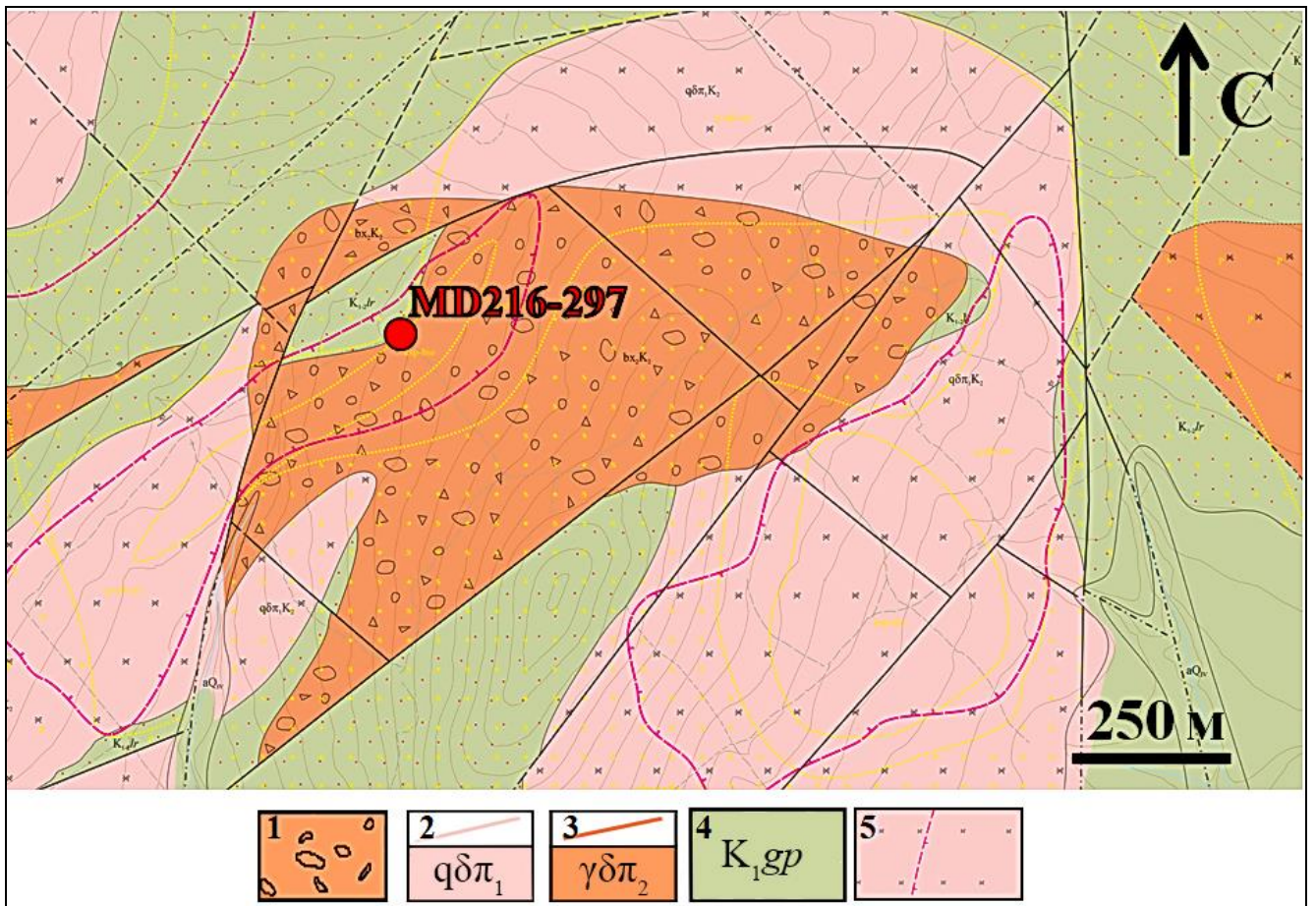


Рис. 3.44. Геологический план участка Свобода Малмыжского месторождения с обозначенной точкой отбора образцов халькопиритовых прожилков богатых МПГ.

Условные обозначения: 1. Интрузивные и магматогенно-гидротермальные брекчии (bx_2K_2); 2. Кварцевые диоритовые порфиры ($q\delta\pi_1$); 3. Гранодиорит-порфиры ($\gamma\delta\pi_2$); 4. Отложения горнопротокской свиты: песчаники, алевролиты, гравелиты, туффиты (K_1gp); 5. Контуры рудных участков.

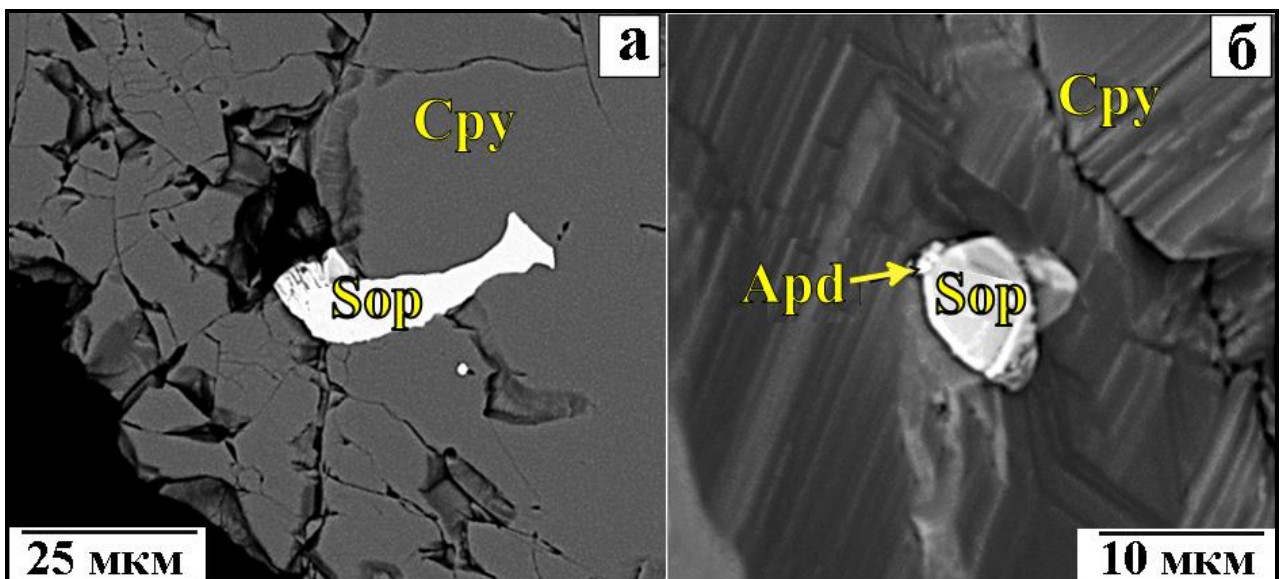


Рис. 3.45. Включения сопчеита в халькопирите (а), включение в халькопирите в ассоциации с арсенопалладинитом (б).

Примечание: Sop – сопчеит; Cpy – халькопирит; Apd – арсенопалладинит.

Таблица 3.17. Химический состав и расчетные формулы МПГ.

№	Содержания в мас. %							Расчетная формула	Примечание
	As	Pd	Ag	Sb	Te	Pt	Сумма		
1	—	25.38	33.40	—	41.66	—	100.44	$\text{Ag}_{3.89}\text{Pd}_{3.00}\text{Te}_{4.11}$	зерно в халькопирите (размер 6 мкм)
2	—	24.97	33.36	—	41.40	—	99.73	$\text{Ag}_{3.92}\text{Pd}_{2.97}\text{Te}_{4.11}$	
3	—	25.54	33.19	—	41.40	—	100.13	$\text{Ag}_{3.88}\text{Pd}_{3.03}\text{Te}_{4.09}$	
4	—	24.93	33.49	—	41.29	—	99.71	$\text{Ag}_{3.93}\text{Pd}_{2.97}\text{Te}_{4.10}$	зерно в халькопирите (размер 12 мкм)
5	—	24.68	33.76	—	41.75	—	100.19	$\text{Ag}_{3.95}\text{Pd}_{2.93}\text{Te}_{4.13}$	
6*	—	66.18	—	33.82	—	—	100.00	$\text{Pd}_{2.07}\text{Sb}_{0.93}$	зерно в халькопирите (размер 2 мкм)
7	—	66.45	—	32.16	—	—	98.61	$\text{Pd}_{2.11}\text{Sb}_{0.89}$	зерно в халькопирите (размер 10 мкм)
8	0.76	65.95	—	32.63	—	—	99.34	$\text{Pd}_{2.07}\text{Sb}_{0.90}\text{As}_{0.03}$	
9	0.89	67.57	—	30.30	—	—	98.76	$\text{Pd}_{2.13}\text{Sb}_{0.83}\text{As}_{0.04}$	зерно в халькопирите (размер 5 мкм)
10	1.14	66.47	—	31.63	—	—	99.24	$\text{Pd}_{2.08}\text{Sb}_{0.87}\text{As}_{0.05}$	
11	0.40	65.19	2.03	31.39	—	—	99.01	$\text{Pd}_{2.05}\text{Ag}_{0.06}\text{Sb}_{0.86}\text{As}_{0.02}$	зерно в халькопирите (размер 8 мкм)
12	0.33	64.42	2.12	32.20	—	—	99.07	$\text{Pd}_{2.03}\text{Ag}_{0.07}\text{Sb}_{0.89}\text{As}_{0.01}$	
13*	12.24	76.83	—	10.93	—	—	100.00	$\text{Pd}_{8.14}(\text{As}_{1.84}\text{Sb}_{1.01})_{2.85}$	два зерна в халькопирите, на контакте с сопчеитом (2 мкм)
14*	12.82	75.98	—	11.20	—	—	100.00	$\text{Pd}_{8.04}(\text{As}_{1.93}\text{Sb}_{1.04})_{2.97}$	
15*	—	44.49	—	—	55.51	—	100.00	$\text{Pd}_{0.98}\text{Te}_{1.02}$	зерно в халькопирите (2 мкм)
16*	—	42.62	1.14	—	56.24	—	100.00	$\text{Pd}_{0.93}\text{Ag}_{0.02}\text{Te}_{1.03}$	зерно в халькопирите (размер 2 мкм)
17*	—	42.24	2.07	—	55.68	—	100.00	$\text{Pd}_{0.93}\text{Ag}_{0.02}\text{Te}_{1.03}$	
18*	—	40.26	4.00	—	55.74	—	100.00	$\text{Pd}_{0.93}\text{Ag}_{0.02}\text{Te}_{1.03}$	зерно в халькопирите (размер 2 мкм)
19*	—	28.83	—	—	71.17	—	100.00	$\text{Pd}_{0.98}\text{Te}_{2.02}$	зерно в пирите (размер 1.5 мкм)
20*	—	28.00	0.33	—	71.67	—	100.00	$\text{Pd}_{0.95}\text{Ag}_{0.01}\text{Te}_{2.04}$	
21*	—	27.87	0.87	—	70.83	0.44	100.00	$\text{Pd}_{0.95}\text{Pt}_{0.01}\text{Ag}_{0.03}\text{Te}_{2.01}$	зерно в синхизите-(Ce) (размер 5 мкм)
22*	—	27.68	1.17	—	70.48	0.66	100.00	$\text{Pd}_{0.94}\text{Pt}_{0.01}\text{Ag}_{0.04}\text{Te}_{2.00}$	
23*	—	27.44	1.21	—	70.82	0.53	100.00	$\text{Pd}_{0.94}\text{Pt}_{0.01}\text{Ag}_{0.04}\text{Te}_{2.01}$	

Примечание: сопчеит (ан. 1–5), налдретит (ан. 6–12), арсенопалладинит (ан. 13–14), котульскит (ан. 15–18), меренскит (ан. 19–23).

*Результаты анализа химического состава минералов, с размером включений до 5 мкм, нормированы до 100 мас. %.

Арсенопалладинит – арсенид палладия с расчетной формулой $\text{Pd}_{8.06}(\text{As}_{1.90-2.04}\text{Sb}_{0.90-1.04})_{2.94}$ по результатам 5 микрозондовых анализов. Встречается лишь в виде единичных зерен размером до 2 мкм в ассоциации с сопчеитом (рис. 3.45 а; 3.4).

Результат химического анализа арсенопалладинита представлен в таблице 3.17 (ан. 13–14).

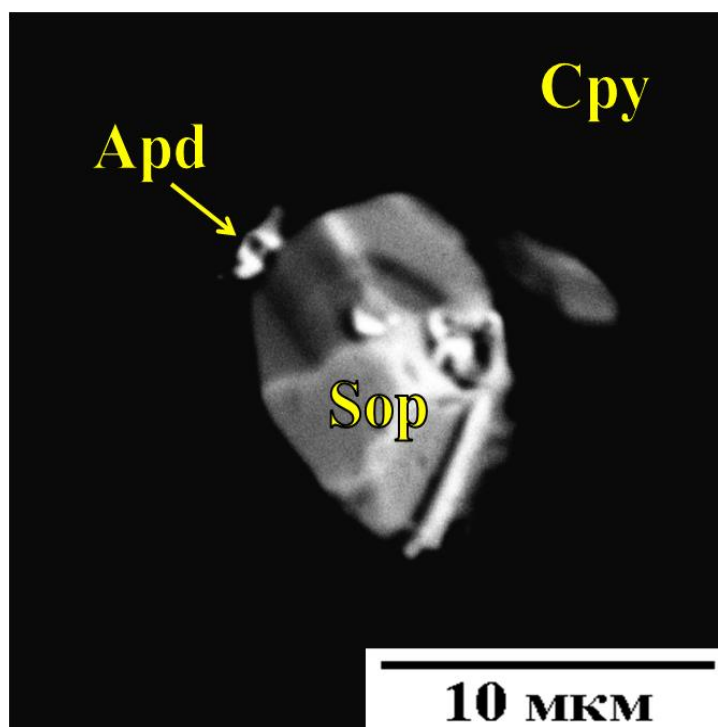


Рис. 3.46. Включение арсенопалладинита в халькопирите в ассоциации с сопчеитом. Примечание: Sop – сопчеит; Cpy – халькопирит; Apd – арсенопалладинит.

В единичных образцах Малмыжского месторождения установлено присутствие редкого минерала – *налдретита* (Pd_2Sb), который обнаружен только в халькопиритовых прожилках, содержащих теллуриды палладия и арсенопалладинит. Он образует включения в халькопирите, размером до 10 мкм (рис. 3.47). Химические анализы налдретита, а также расчетные формулы представлены в таблице 3.17 (ан. 6–12). Иногда в налдретите отмечается присутствие примеси мышьяка до 1.7 мас. % и серебра до 2.3 мас. %. Примесь серебра в налдретите, вероятно, связана с включениями в нем сопчеита, размер которых менее 1 мкм.

Меренскит и *котульскит* – наиболее распространенные МПГ в рудах порфировых месторождений мира (табл. 3.16), однако, в рудах Малмыжского месторождения они встречаются реже, чем сопчеит.

Включения *котульскита* (PdTe) размером не более 3 мкм наблюдаются в халькопирите. Часто он встречается в ассоциации со сфалеритом (рис. 3.48). Химические анализы котульскита, а также расчетные формулы представлены в таблице 3.17 (ан. 15–18). Для котульскита Малмыжского месторождения характерно присутствие

примеси серебра до 4.0 мас. % (возможно, ассоциация котульскита и сопчеита, где размер включения сопчеита не превышает 1 мкм).

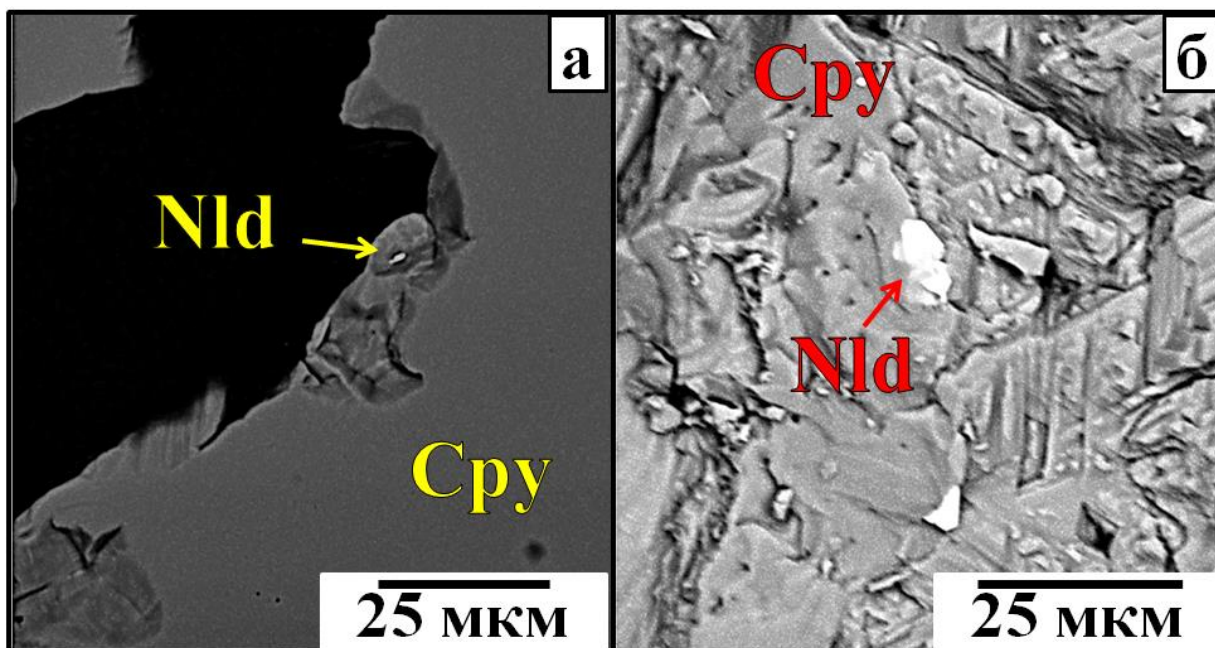


Рис. 3.47. Включение налдретита в халькопирите (на неполированной поверхности), фотографии выполнены на СЭМ.

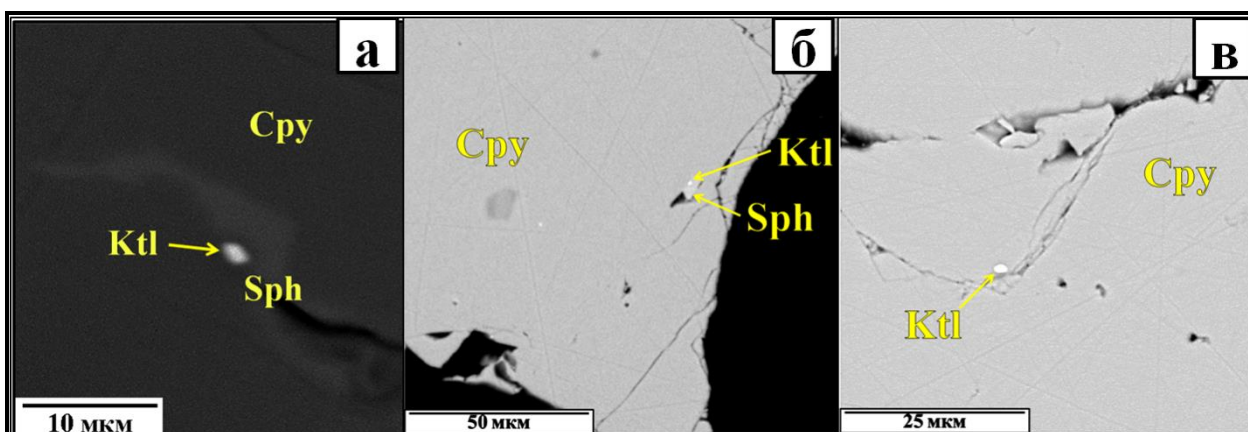


Рис. 3.48. Включение котульскита в халькопирите, в ассоциации со сфалеритом (а-б); включение котульскита в халькопирите (в).

Включения *меренскита* ($PdTe_2$) также отмечается в халькопирите, но значительно реже, чем котульскит. Размеры его включений обычно не превышают 2 мкм. Единичное зерно меренскита, размером 5 мкм установлено в синхизите-Се, который в ассоциации с рутилом образует обособление в кварце заполняющем пространство между кристаллами халькопирита в прожилке. Химические анализы меренскита и расчетные формульные коэффициенты представлены в таблице 3.17 (ан. 19–23). Для меренскита характерна примесь серебра до 1.2 мас. %, и иногда в составе отмечается присутствие платины до 0.7 мас. %.

Окислительная природа исходных магм (с большим количеством магнетита) и эволюционирующая система минерализованного флюида в порфировых месторождениях считаются критическими условиями для транспортировки и осаждения достаточного количества золота и ЭПГ (Economou-Eliopoulos, 2017). Экспериментальными исследованиями установлено, что значительные количества палладия и платины (порядка г/т) могут переноситься в виде хлоридных комплексов гидротермальными флюидами в кислых условиях ($\text{pH} < 2-4$) при температурах 300–500°C (Gammons et al., 1992; Wood, 2002; Hanley, 2005; Xiong, Wood, 2000). По результатам моделирования для тройной системы Pd-Ag-Te установлено, что сопчеит стабилен до 383°C, и образует комплексы с котульскитом и гесситом при 350°C (McFall et al., 2018; Vymazalova et al., 2015). Сопчеит – самый распространенный МПГ в рудах месторождения и, вероятно, температура 383°C соответствует верхнему пределу формирования МПГ на Малмыжском месторождении.

Взаимоотношения между основными рудными минералами меди, МПГ и теллуридами Au-Ag в рудах, указывают на то, что благородные металлы тесно связаны с прожилковым халькопиритом, но их отложение происходило на завершающих отрезках формирования рудных прожилков. Так, например, ассоциация со сфалеритом в более раннем халькопирите характерна для многих «поздних» и типичных для эпитеермальных условий минералов, отлагавшихся в порфировых рудах на заключительных интервалах их формирования. В исследуемых халькопиритовых прожилках котульскит часто наблюдается в ассоциации с таким «поздним» сфалеритом. Также находка меренскита в синхизите-Se, минерале встречающемся на Малмыжском месторождении в полнопроявленных кварц-серицитовых метасоматитах (Буханова, Чубаров, 2018), свидетельствует об его более позднем формировании, по отношению к халькопиритовым рудам.

Некоторые исследователи отмечают, что образование МПГ характерно для самых ранних этапов формирования рудной минерализации порфировых месторождений (Auge et al., 2005; Economou-Eliopoulos, 2010; Tarkian et al., 2003). Для ряда месторождений, таких как Маунт Миллиган, установлено позднее происхождение МПГ по отношению к основным медным рудам, и их формирование относят к поздней стадии субэпитеермального этапа (Chapman et al., 2017). На Малмыжском месторождении наиболее богатые ЭПГ участки установлены в краевых частях гидротермальных

брекчий, а взаимоотношения МПГ с другими минералами также свидетельствуют об их относительно более позднем отложении (Буханова и др., 2020).

3.4.3. Сульфосоли

Сульфосоли являются важным индикатором условий минералообразования на гидротермальных месторождениях различных типов (Мозгова, Цепин, 1983; Спиридонов, 1987; Kovalenker, Bortnikov, 1985; Sack et al., 2003; и др.). К классу сульфосолей в настоящее время относится около 120 минеральных видов (Годовиков, 1972), многие из которых, несмотря на отсутствие крупных скоплений, широко распространены в природе. Изучение их состава, типоморфных особенностей и условий образования необходимо для понимания форм нахождения отдельных элементов в природе. Некоторые из сульфосолей являются основными компонентами руд Bi, Ag, Pb, Hg, иногда Cu, и во многих отношениях могут служить в качестве модельных объектов, что определяет повышенный интерес к данным минералам.

Детальное исследование руд Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения выявило в них присутствие минералов класса сульфосолей: теннантит $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ – тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, полибазит $\text{Cu}(\text{Ag}, \text{Cu})_6\text{Ag}_9\text{Sb}_2\text{S}_{11}$, бурнонит PbCuSbS_3 – зелигманнит PbCuAsS_3 , айкинит $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$, матильдит $\text{Ag}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$, галенобисмутит PbBi_2S_4 , эмплектит $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$, ходрушит $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$, а также минералы без названия AgPbBiS_3 (UM1987-06-S:AgBiPb) и $(\text{Bi}, \text{Pb}, \text{Cu})_4(\text{S}, \text{Se})_5$ (UM1976-14-S:BiCuPbSe).

Химический состав сульфосолей из руд месторождения и их расчетные формулы приведены в таблицах 3.18–3.21. Расчет формул минералов проводился: для теннантит-тетраэдритового твердого раствора, полибазита и голдфилдита на 29 атомов; для твердого раствора бурнонит-зелигманнит и UM1987-06-S:AgBiPb на 6 атомов; для айкинита на 12 атомов; для матильдита и эмплектита на 4 атома; для галенобисмутита на 7 атомов; для ходрушита на 21 атомов и для минерала UM1976-14-S:BiCuPbSe на 9 атомов.

Блеклые руды на Малмыжском месторождении представлены теннантитом (рис. 3.36 б; 3.38; 3.49 б-в, е), реже наблюдается тетраэдрит и голдфилдит (рис. 3.50). Они широко распространены на месторождении и встречаются в кварц-сульфидных, поздних кварц-серицит-пиритовых и пирит-кальцитовых жилах. В таких жилах блеклые руды образуют ассоциации с пиритом, халькопиритом, борнитом, халькозином, галенитом,

сфалеритом, теллуридами висмута и серебра, самородным мышьяком, а также другими сульфосолями (рис. 3.49 б).

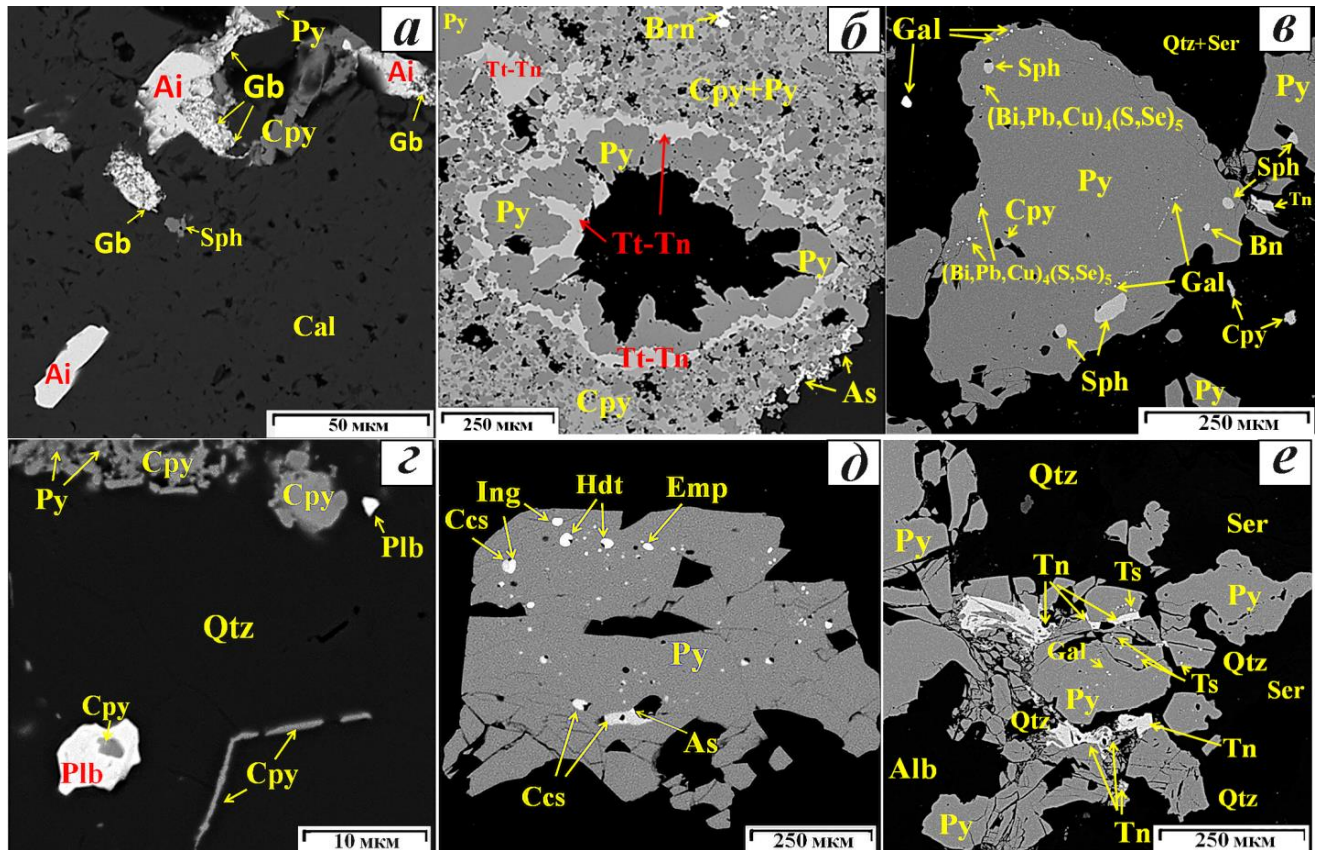


Рис. 3.49. Формы нахождения сульфосолей в рудах: теннантит (Tn), тетраэдрит (Tt), айкинит (Ai), бурнонит (Brn), полибазит (Plb), эмплектит (Emp), ходрушит (Hdt), галенобисмутит (Gb). Примечание: пирит (Py), халькопирит (Cpy), борнит (Bn), халькозин (Ccs), сфалерит (Sph), галенит (Gal), цумоит (Ts), кварц (Qtz), кальцит (Cal), серицит (Ser), альбит (Alb), самородный мышьяк (As).

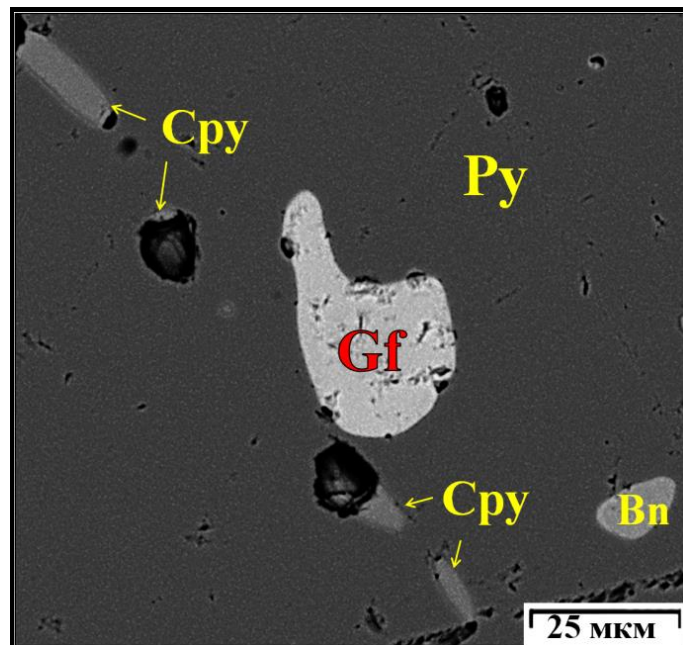


Рис. 3.50. Включение голдфилдита (Gf) в пирите (Py), в ассоциации с халькопиритом (Cpy) и борнитом (Bn).

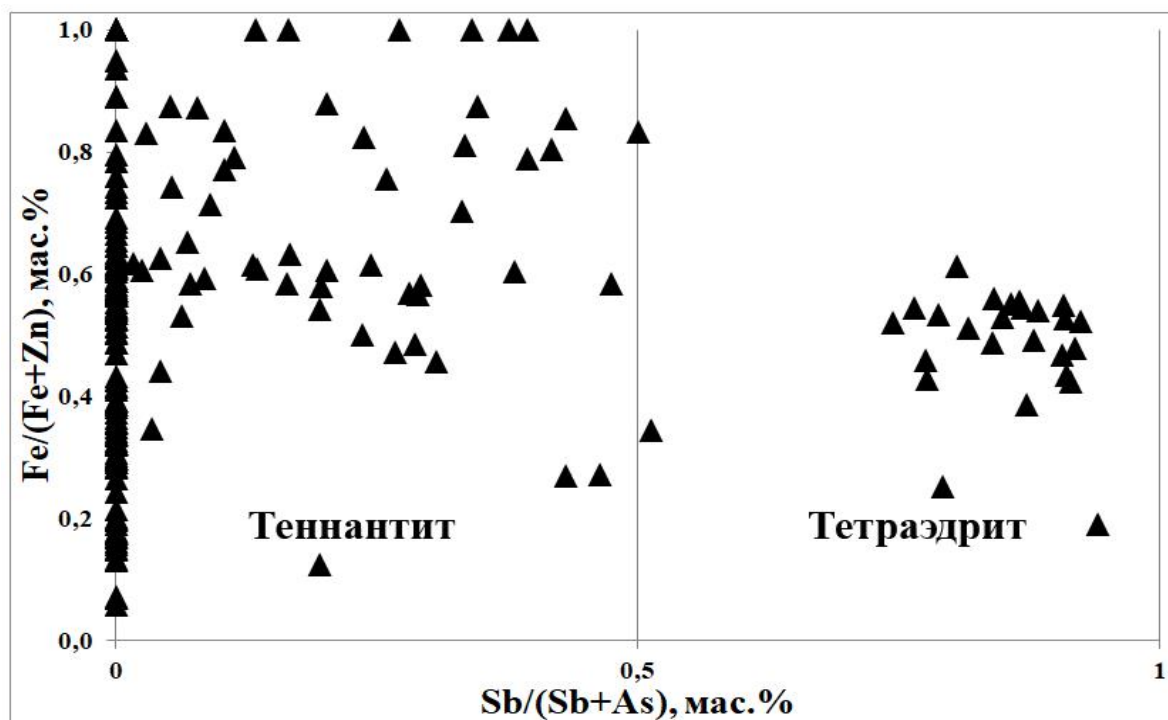


Рис. 3.51. Вариации соотношений Fe/(Fe+Zn) к Sb/(Sb+As) для теннантит-тетраэдрит твердого раствора.

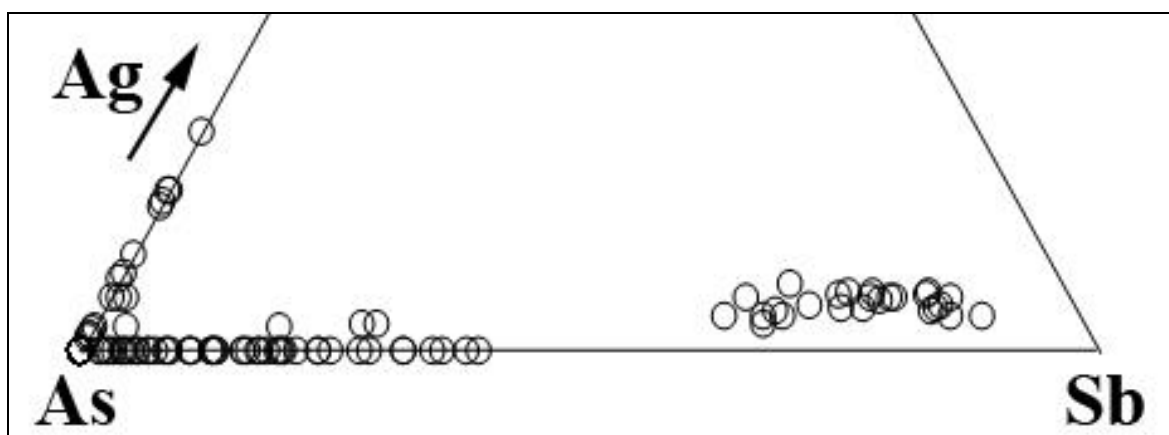


Рис. 3.52. Вариации Ag-As-Sb для теннантит-тетраэдритового твердого раствора Малмыжского месторождения. Для построения диаграммы использовались формульные коэффициенты (ф.е.).

Теннантиту соответствуют 182 анализа сульфосолей из изученных образцов, тетраэдриту – 22 (рис. 3.51; табл. 3.18). Это свидетельствует о преобладании мышьяка в рудоносном флюиде относительно сурьмы. В тетраэдрите всегда содержится серебро (Ag до 1.8 мас. %). В теннантите серебро встречается намного реже, но его содержания выше и достигают 4.0 мас. % (рис. 3.52). Наиболее высокие содержания серебра в блеклых рудах отмечаются в образцах из кварц-сульфидных прожилков. Для блеклых руд теннантит – тетраэдритового ряда характерны вариации содержаний: меди от 8.65 до 10.34 ф.е., железа от 0.17 до 2.71 ф.е., серы от 12.23 до 13.77 ф.е.. Цинк в блеклых рудах присутствует практически постоянно и его содержание достигает 2.13 ф.е. (до 8.6

мас. %). Из примесей других элементов в некоторых блеклых рудах отмечаются небольшие количества висмута (Bi до 0.15 ф.е.), свинца (Pb до 0.78 ф.е.), олова (Sn до 0.10 ф.е.) и селена (Se до 0.05 ф.е.).

Голдфилдит $\text{Cu}_{12}(\text{Te}, \text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ установлен в кварц-серицит-сульфидных прожилках с кальцитом и глинистыми минералами (каолинитом) развивающихся по калиевым метасоматитам (участок Долина), где образует включения в пирите размерами до 50 мкм в ассоциации с халькопиритом и борнитом (рис. 3.50). Помимо голдфилдита, в пирите отмечаются включения: самородного золота (высокопробного), тетрадимита, кавацулита, колорадоита, алтаита, калаверита, халькозина, теннантита, селенистого галенита, сфалерита, моноцита-Се и барита.

Химические анализы голдфилдита и расчетные формулы представлены в таблице 3.19 (ан. 4–6). Примесей на уровне чувствительности ЭДС-анализа в составе не выявлено. Результаты его пересчета очень близки к теоретической формуле, только отмечается избыток $\text{Te} + \text{Sb} + \text{As}$ – 4.38-4.41 ф.е., при дефиците меди (Cu – 11.69-11.85 ф.е.) и серы (S – 12.75-12.93 ф.е.).

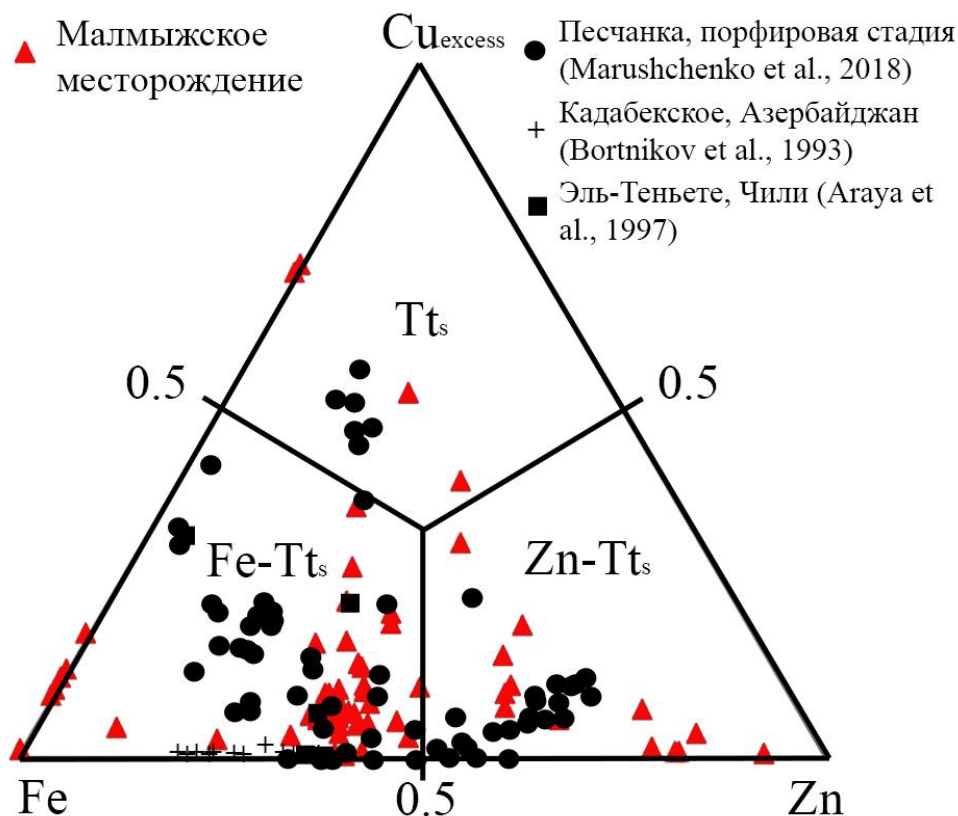


Рис. 3.53. Тройная диаграмма в пересчете на Fe - $\text{Cu}_{\text{excess}}$ - Zn для теннантит-тетраэдритового твердого раствора (Tt_s) Малмыжского Au-Cu месторождения и «порфировой стадии» месторождений Песчанка (Россия), Кадабекское (Азербайджан), Эль-Теньете (Чили).

Примечание: Для построения диаграммы использовались формульные коэффициенты. Значение избыточной меди $\text{Cu}_{\text{excess}}$ рассчитывается, как $\text{Cu}_{\text{tot}} - {}^{\text{A}}\text{Cu}$, где ${}^{\text{A}}\text{Cu} = 10 - \text{Ag}$.

На рисунке 3.53 продемонстрировано соотношение составов блеклых руд Малмыжского месторождения и «порфировой стадии» месторождений Песчанка (Marushchenko et al., 2018), Кадабекское (Азербайджан), Эль-Теньете (Чили). Наиболее разнообразный химический состав блеклых руд характерен для месторождений Песчанка и Малмыжское расположенных на Дальнем Востоке России. Возможно, это связано с неоднородностью рудоносного флюида в различных частях систем, обусловленной большими размерами месторождений и меньшей степенью эродированности.

Вариации состава блеклых руд часто представляют собой один из ключевых элементов скрытой минералого-геохимической зональности на месторождениях различных типов (Плотинская и др., 2015; Прокофьев и др., 1988; Araya et al., 1977; Moelo et al., 2008; Staude et al., 2010; Krismer et al., 2011; Catchpole et al., 2012; Vassileva et al., 2014; и др.). В частности, имеется целый ряд статей, посвященных пространственной и временной вариации состава блеклых руд на эпитеpmальных месторождениях (Некрасова, Сандомирская, 1979; Коваленкер и др., 1980; Коваленкер, Русинов, 1986; Спиридонов и др., 1990; Филимонов и др., 2005; Hackbarth, Petersen, 1984; Lynch, 1989; и многие другие). Однако работы, в которых состав блеклых руд изучался бы на разных типах минерализации в рамках единой порфирово-эпитеpmальной системы, встречаются крайне редко (Marushchenko et al., 2018).

Полибазит $Cu(Ag,Cu)_6Ag_9Sb_2S_{11}$ – редкий минерал, сульфoантимонит серебра. На месторождении установлен только в кварц-сульфидном прожилке на Центральном участке (рис. 3.42 а), где также отмечаются значительные скопления эмпрессита и гессита. Здесь он представлен включениями в кварце, размерами до 10 мкм, в ассоциации с халькопиритом (рис. 3.49 г).

Химические анализы полибазита и расчетные формулы представлены в таблице 3.19 (ан. 1–3). В нем установлены примеси мышьяка (As до 1.6 мас. %) и железа (Fe до 1.1 мас. %). В результатах анализов отмечается избыток катионов ($Ag+Cu+Fe$ – 16.67-16.93 ф.е.) при дефиците анионов ($S+Se+As$ – 12.27-12.65 ф.е.). Вероятно, это связано с захватом части меди и железа из халькопирита, с которым полибазит находится в ассоциации.

Таблица 3.18. Химический состав и расчетные формулы блеклых руд теннантит – тетраэдрит твердого раствора.

№	S	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Сумма	Расчетная формула
1	29.11	9.25	41.31	-	20.62	-	-	100.29	$\text{Cu}_{9.43}\text{Fe}_{2.40}\text{As}_{3.99}\text{S}_{13.10}$
2	28.39	7.64	41.50	1.52	20.26	-	-	99.31	$\text{Cu}_{9.62}(\text{Fe}_{2.01}\text{Zn}_{0.34})_{\Sigma 2.35}\text{As}_{3.98}\text{S}_{13.13}$
3	27.96	0.64	42.71	8.26	20.39	-	-	99.96	$\text{Cu}_{9.98}(\text{Fe}_{0.17}\text{Zn}_{1.88})_{\Sigma 2.05}\text{As}_{4.04}\text{S}_{13.10}$
4	28.38	3.51	41.22	6.52	20.66	-	-	100.29	$\text{Cu}_{9.76}(\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{1.55})_{\Sigma 2.48}\text{As}_{3.91}\text{S}_{13.23}$
5	28.22	3.94	43.28	3.56	20.26	-	-	99.26	$\text{Cu}_{10.00}(\text{Cu}_{0.09}\text{Fe}_{1.05}\text{Zn}_{0.81})_{\Sigma 1.95}\text{As}_{4.01}\text{S}_{12.97}$
6	28.65	4.43	42.90	4.20	20.65	-	-	100.83	$\text{Cu}_{9.85}(\text{Fe}_{1.16}\text{Zn}_{0.94})_{\Sigma 2.10}\text{As}_{4.02}\text{S}_{13.06}$
7*	28.68	3.13	42.13	4.95	20.29	0.54	-	101.16	$(\text{Ag}_{0.07}\text{Cu}_{9.75})_{\Sigma 9.82}(\text{Fe}_{0.82}\text{Zn}_{1.11})_{\Sigma 1.93}(\text{As}_{3.98}\text{Bi}_{0.10})_{\Sigma 4.08}\text{S}_{12.96}$
8*	28.82	4.04	42.09	3.96	19.68	0.69	-	101.33	$(\text{Ag}_{0.10}\text{Cu}_{9.74})_{\Sigma 9.84}(\text{Fe}_{1.06}\text{Zn}_{0.89})_{\Sigma 1.95}(\text{As}_{3.86}\text{Bi}_{0.15})_{\Sigma 4.01}\text{S}_{12.86}$
9**	29.07	4.46	42.10	2.87	20.69	-	-	99.90	$\text{Cu}_{9.73}(\text{Fe}_{1.17}\text{Zn}_{0.64})_{\Sigma 1.81}\text{As}_{4.06}(\text{S}_{13.31}\text{Te}_{0.08})_{\Sigma 12.77}$
10**	27.92	4.51	41.65	2.92	19.75	1.79	0.49	100.34	$(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{9.75})_{\Sigma 10.0}(\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{1.20}\text{Zn}_{0.66})_{\Sigma 1.88}$ $(\text{Sb}_{0.06}\text{As}_{3.93})_{\Sigma 3.99}(\text{S}_{12.97}\text{Te}_{0.15})_{\Sigma 12.87}$
11	28.99	3.41	41.32	4.60	20.12	0.51	0.50	99.45	$(\text{Ag}_{0.07}\text{Cu}_{9.60})_{\Sigma 9.67}(\text{Fe}_{0.90}\text{Zn}_{1.04})_{\Sigma 1.94}\text{As}_{3.96}(\text{S}_{12.62}\text{Se}_{0.10})_{\Sigma 12.72}$
12	28.49	6.35	41.98	1.29	19.98	-	0.58	98.67	$\text{Cu}_{9.80}(\text{Fe}_{1.69}\text{Zn}_{0.29})_{\Sigma 1.98}(\text{Sb}_{0.07}\text{As}_{3.96})_{\Sigma 4.03}\text{S}_{12.93}$
13	28.65	7.87	42.88	1.13	17.96	-	0.97	99.46	$\text{Cu}_{9.91}(\text{Fe}_{2.07}\text{Zn}_{0.26})_{\Sigma 2.33}(\text{Sb}_{0.12}\text{As}_{3.52})_{\Sigma 3.64}\text{S}_{12.75}$
14	27.48	5.53	41.75	3.21	18.01	-	3.57	99.55	$\text{Cu}_{9.86}(\text{Fe}_{1.49}\text{Zn}_{0.74})_{\Sigma 2.23}(\text{Sb}_{0.44}\text{As}_{3.61})_{\Sigma 4.05}\text{S}_{13.24}$
15	27.56	4.76	40.75	3.61	16.55	-	6.42	99.65	$\text{Cu}_{9.71}(\text{Fe}_{1.29}\text{Zn}_{0.84})_{\Sigma 2.13}(\text{Sb}_{0.80}\text{As}_{3.35})_{\Sigma 4.15}\text{S}_{13.21}$
16	27.25	7.91	40.73	1.92	12.77	-	9.09	99.67	$\text{Cu}_{10.00}(\text{Cu}_{0.19}\text{Fe}_{1.30}\text{Zn}_{0.79})_{\Sigma 2.28}(\text{Sb}_{0.16}\text{As}_{3.45})_{\Sigma 3.61}\text{S}_{12.70}$
17	27.53	2.23	41.40	6.03	12.77	-	9.64	99.60	$\text{Cu}_{9.99}(\text{Fe}_{0.61}\text{Zn}_{1.42})_{\Sigma 2.03}(\text{Sb}_{1.21}\text{As}_{2.61})_{\Sigma 3.82}\text{S}_{12.76}$
18	27.06	7.58	41.04	1.51	11.40	-	11.33	99.92	$\text{Cu}_{9.89}(\text{Fe}_{2.08}\text{Zn}_{0.35})_{\Sigma 2.43}(\text{Sb}_{1.42}\text{As}_{2.33})_{\Sigma 3.75}\text{S}_{13.00}$
19	24.72	4.41	36.69	3.45	4.51	1.72	23.64	99.14	$(\text{Ag}_{0.26}\text{Cu}_{9.57})_{\Sigma 9.83}(\text{Fe}_{1.31}\text{Zn}_{0.88})_{\Sigma 2.19}(\text{Sb}_{3.22}\text{As}_{1.00})_{\Sigma 4.22}\text{S}_{13.44}$
20	25.01	4.31	36.57	3.54	2.72	1.70	26.16	100.01	$(\text{Ag}_{0.26}\text{Cu}_{9.52})_{\Sigma 9.78}(\text{Fe}_{1.28}\text{Zn}_{0.90})_{\Sigma 2.18}(\text{Sb}_{3.55}\text{As}_{0.60})_{\Sigma 4.15}\text{S}_{13.30}$
21	24.98	3.79	36.30	5.16	2.57	1.40	26.92	101.12	$(\text{Ag}_{0.21}\text{Cu}_{9.38})_{\Sigma 9.59}(\text{Fe}_{1.12}\text{Zn}_{1.30})_{\Sigma 2.42}(\text{Sb}_{3.63}\text{As}_{0.56})_{\Sigma 4.19}\text{S}_{13.50}$
22	24.89	1.62	35.89	6.87	1.81	1.06	27.94	100.08	$(\text{Ag}_{0.17}\text{Cu}_{9.42})_{\Sigma 9.59}(\text{Fe}_{0.48}\text{Zn}_{1.75})_{\Sigma 2.23}(\text{Sb}_{3.83}\text{As}_{0.40})_{\Sigma 4.23}\text{S}_{13.37}$

Примечание: представлены анализы в мас. %. *анализы содержат висмут №7 – 1.44 мас. %, №8 – 2.05 мас. %; **анализы содержат теллур № 10 – 1.31 мас. %, № 9 – 0.71 мас. %.

Таблица 3.19. Химический состав и расчетные формулы полибазита (ан. 1-3) и голдфилдита (ан. 4-6) (мас.%).

№	S	Fe	Cu	As	Ag	Sb	Te	Сумма	Расчетная формула
1	15.99	0.96	10.48	1.62	63.69	6.19	-	98.93	$\text{Cu}(\text{Ag}_{3.74}\text{Cu}_{2.56}\text{Fe}_{0.37})_{\Sigma 6.67}\text{Ag}_9(\text{Sb}_{1.10}\text{As}_{0.47})_{\Sigma 1.57}\text{S}_{10.88}$
2	15.83	0.93	9.82	0.69	65.24	8.13	-	100.64	$\text{Cu}(\text{Ag}_{4.04}\text{Cu}_{2.33}\text{Fe}_{0.36})_{\Sigma 6.73}\text{Ag}_9(\text{Sb}_{1.44}\text{As}_{0.20})_{\Sigma 1.64}\text{S}_{11.01}$
3	15.50	1.14	9.88	-	64.02	7.92	-	98.46	$\text{Cu}(\text{Ag}_{4.06}\text{Cu}_{2.42}\text{Fe}_{0.45})_{\Sigma 6.93}\text{Ag}_9\text{Sb}_{1.43}\text{S}_{10.84}$
4	24.07	-	44.05	1.73	-	11.26	18.23	99.34	$\text{Cu}_{11.84}(\text{Te}_{2.44}\text{Sb}_{1.58}\text{As}_{0.39})_{\Sigma 4.41}\text{S}_{12.75}$
5	24.21	-	43.27	1.70	-	10.29	18.89	98.36	$\text{Cu}_{11.69}(\text{Te}_{2.54}\text{Sb}_{1.45}\text{As}_{0.39})_{\Sigma 4.38}\text{S}_{12.93}$
6	23.98	-	43.38	1.61	-	10.67	18.39	98.03	$\text{Cu}_{11.85}(\text{Te}_{2.50}\text{Sb}_{1.52}\text{As}_{0.37})_{\Sigma 4.39}\text{S}_{12.75}$

Таблица 3.20. Химический состав и расчетные формулы бурнонит – зелигманнит твердого раствора (мас.%).

№	S	Fe	Cu	As	Sb	Pb	Сумма	Расчетная формула
1	21.14	0.88	15.07	15.94	-	46.03	99.06	$\text{Pb}_{0.99}\text{Cu}_{1.06}\text{Fe}_{0.07}\text{As}_{0.95}\text{S}_{3.01}$
2	20.05	0.69	14.91	9.91	8.78	44.95	99.29	$\text{Pb}_{1.01}\text{Cu}_{1.09}\text{Fe}_{0.06}(\text{As}_{0.61}\text{Sb}_{0.33})_{\Sigma 0.94}\text{S}_{3.02}$
3	20.21	1.10	14.95	8.91	11.08	44.32	100.57	$\text{Pb}_{0.92}\text{Cu}_{1.02}\text{Fe}_{0.08}(\text{As}_{0.52}\text{Sb}_{0.40})_{\Sigma 0.92}\text{S}_{2.89}$
4	19.64	-	14.01	7.98	12.40	45.74	99.77	$\text{Pb}_{1.05}\text{Cu}_{1.05}(\text{As}_{0.51}\text{Sb}_{0.48})_{\Sigma 0.99}\text{S}_{3.06}$
5	19.78	-	14.12	7.72	13.16	44.55	99.33	$\text{Pb}_{1.02}\text{Cu}_{1.05}(\text{As}_{0.49}\text{Sb}_{0.51})_{\Sigma 1.00}\text{S}_{3.04}$
6	20.07	0.56	13.57	7.43	12.99	44.52	99.14	$\text{Pb}_{1.02}\text{Cu}_{1.01}\text{Fe}_{0.05}(\text{As}_{0.47}\text{Sb}_{0.50})_{\Sigma 0.97}\text{S}_{2.97}$
7	19.40	-	13.79	6.64	14.48	45.36	99.67	$\text{Pb}_{1.05}\text{Cu}_{1.04}(\text{As}_{0.43}\text{Sb}_{0.57})_{\Sigma 1.00}\text{S}_{3.07}$
8	19.43	0.76	13.69	3.96	18.81	43.02	99.67	$\text{Pb}_{1.00}\text{Cu}_{1.03}\text{Fe}_{0.06}(\text{As}_{0.25}\text{Sb}_{0.74})_{\Sigma 0.99}\text{S}_{3.06}$
9	18.80	-	12.98	1.89	23.13	43.89	100.69	$\text{Pb}_{0.96}\text{Cu}_{0.93}(\text{As}_{0.11}\text{Sb}_{0.87})_{\Sigma 0.98}\text{S}_{2.89}$
10	18.86	-	12.91	1.11	25.14	42.47	100.49	$\text{Pb}_{0.93}\text{Cu}_{0.92}(\text{As}_{0.07}\text{Sb}_{0.94})_{\Sigma 1.01}\text{S}_{2.90}$
11	18.53	-	12.91	0.92	25.18	42.76	100.30	$\text{Pb}_{0.93}\text{Cu}_{0.91}(\text{As}_{0.05}\text{Sb}_{0.93})_{\Sigma 0.98}\text{S}_{2.86}$
12	18.76	-	12.75	-	25.78	42.31	99.60	$\text{Pb}_{0.96}\text{Cu}_{0.94}\text{Sb}_{1.00}\text{S}_{2.92}$
13	18.41	-	13.48	-	26.40	41.63	99.92	$\text{Pb}_{0.91}\text{Cu}_{0.96}\text{Sb}_{0.98}\text{S}_{2.86}$
14	19.46	0.55	13.03	-	26.63	40.45	100.12	$\text{Pb}_{0.91}\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.05}\text{Sb}_{1.01}\text{S}_{2.95}$
15	18.75	-	13.49	-	26.71	40.16	99.11	$\text{Pb}_{0.89}\text{Cu}_{0.98}\text{Sb}_{1.01}\text{S}_{2.90}$

Минералы ряд бурнонит $PbCuSbS_3$ – зелигманнит $PbCuAsS_3$ представляют собой минеральные соединения $[PbCu(Sb_x, As_{1-x})S_3]$ переменного состава, с наличием изоморфных замещений между Sb и As, где крайние члены этой серии представлены непосредственно бурнонитом и зелигманнитом. Бурнонит – широко распространенный минерал, а зелигманнит в природе встречается весьма редко.

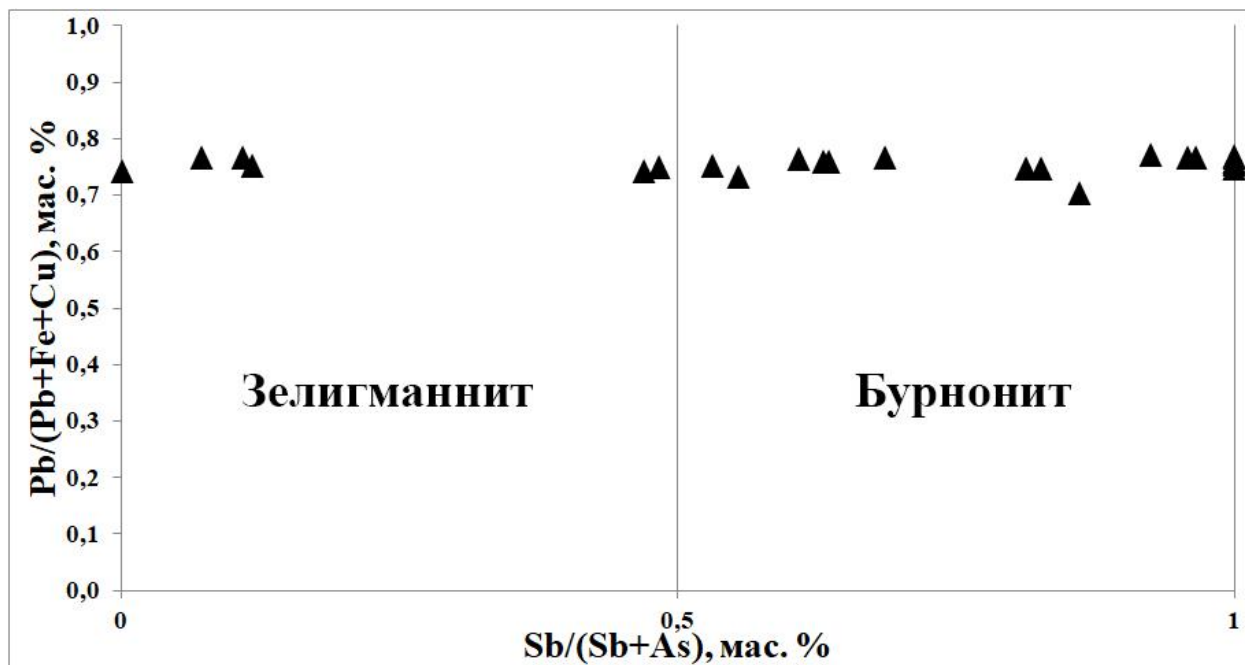


Рис. 3.54. Вариации соотношений $Pb/(Pb+Fe+Cu)$ к $Sb/(Sb+As)$ для твердого раствора бурнонит – зелигманнит.

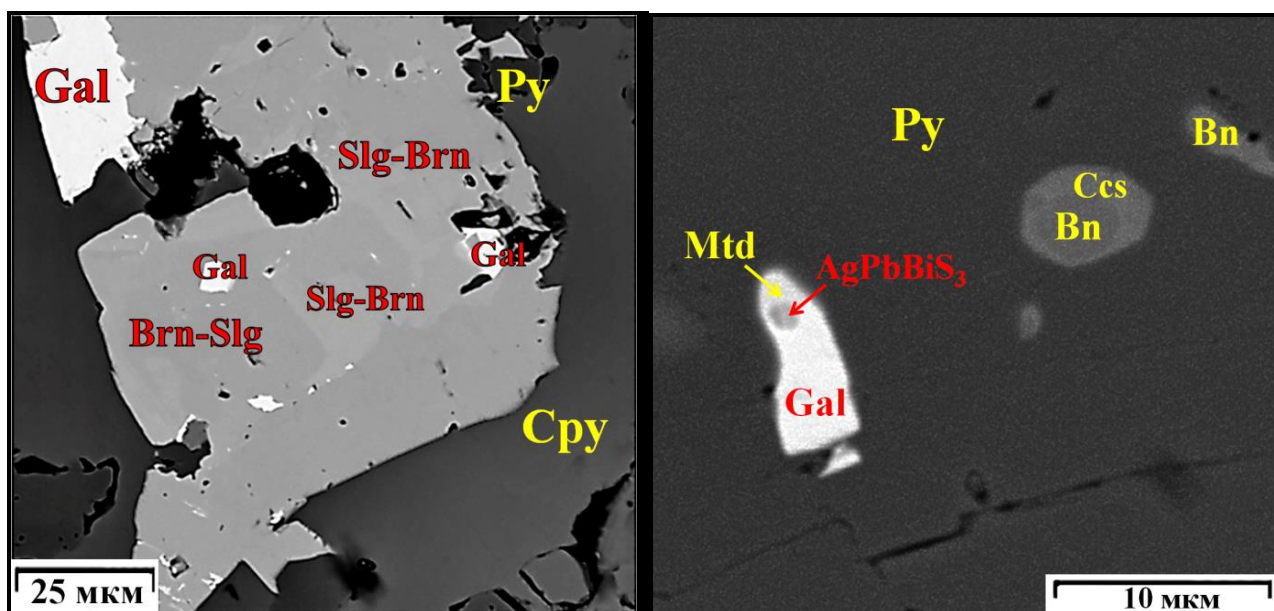


Рис. 3.55. Формы нахождения сульфосолей в рудах Малмыжского месторождения: бурнонит (Brn), зелигманнит (Slg), матильдит (Mtd), Примечание: пирит (Py), халькопирит (Cpy), борнит (Bn), халькозин (Ccs), галенит (Gal).

В кварцевой жиле на участке Северный установлено несколько минеральных фаз бурнонита и зелигманнита в ассоциации с блеклыми рудами, галенитом, халькопиритом,

пиритом и самородным мышьяком (рис. 3.49 б), размером от 70 мкм до 0.5 мм. Химические анализы минералов ряда бурнонит – зелигманнит и расчетные формулы представлены в таблице 3.20. Примесей в составе на уровне чувствительности ЭДС-анализа не выявлено. Результаты пересчета близки к теоретическим формулам. В исследуемых образцах бурнонит часто преобладает над зелигманнитом (рис. 3.54). В одном из крупных зерен в халькопирите (рис. 3.55 а), где минеральная фаза находится в ассоциации с галенитом, отмечается ее переменный состав, включающий оба крайних членов ряда – зелигманнит (табл. 3.20, ан. 1) и бурнонит (табл. 3.20, ан. 12–15).

Вариаций состава висмутовых сульфосолей свинца, меди и серебра Малмыжского месторождения представлены на рисунке 3.56.

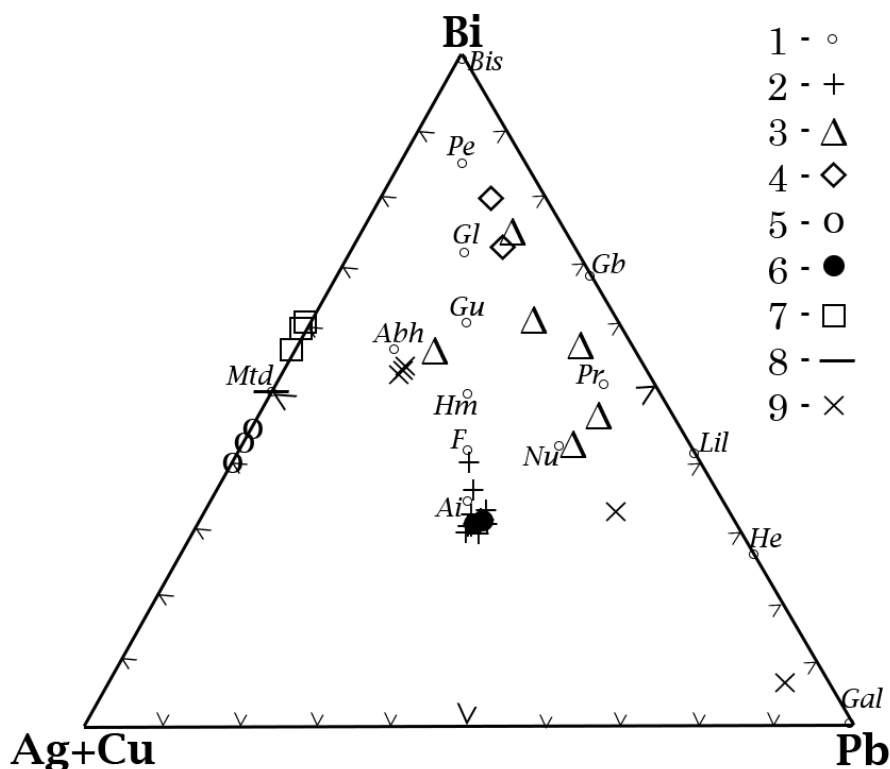


Рис. 3.56. Тройная диаграмма вариаций состава висмутовых сульфосолей свинца, меди и серебра Малмыжского месторождения (ат. %).

Примечание: известные минералы и их идеальные композиции по данным литературных источников (1), айкинит (2), реакционные каймы по айкиниту (3), галенобисмутит (4), ходрушит (5), UM1987-06-S:AgBiPb (6), эмплектит (7), матильдит (8), UM1976-14-S:BiCuPbSe (9).

Известные минералы по данным литературных источников: *Bis* – висмутин, *Pe* – пекоит, *Gl* – гладит, *Gb* – галеновисмутин, *Gu* – густавит, *Abh* – Ag-Bi-хейровскит, *Mtd* – матильдит, *Hm* – хаммарит, *Pr* – проудит, *F* – фридрихит, *Nu* – нафилдит, *Ai* – айкинит, *Lil* – лиллианит, *He* – хейровскит, *Gal* – галенит.

Айкинит $Cu_2Pb_2Bi_2S_6$ встречается в поздних эпитермальных пирит-кальцитовых жилах. Для таких жил помимо пирита характерно присутствие в меньших количествах

халькопирита, галенита, сфалерита, блеклых руд и гессита. Наиболее крупные включения айкинита достигают 100 мкм и образуют в кальците в ассоциации с пиритом, халькопиритом и сфалеритом.

На формулу айкинита, пересчитываются 20 анализа висмутовых сульфосолей свинца и меди (табл. 3.21, ан. 1–8). В большинстве анализов отмечается избыток свинца ($Pb - 1.9-2.4$ ф.е.) при дефиците анионов ($S+Se - 5.6-6.1$ ф.е.). Из примесей других элементов в некоторых анализах айкинита отмечаются небольшие количества железа (Fe до 0.5 мас. %), а также вольфрам (W до 0.4 мас. %). В большинстве анализов айкинита сера частично изоморфно замещается селеном (Se до 0.2 ф.е.).

Иногда по айкиниту образуются обогащенные висмутом и свинцом пористые каймы переменного состава $Bi_{2.4-4.0}Pb_{1.1-2.3}Cu_{0-0.2}Ag_{0.2-0.4}(S_{3.9-4.2}Se_{0.2-0.3})_{\Sigma 2.0-2.2}$ (рис. 3.49 а).

Матильдит $Ag_2Bi_2S_4$ в рудах месторождения встречается редко, установлен в пирит-кальцитовых жилах содержащих айкинит. Он образует включения в пирите (рис. 3.55 б), где находится в ассоциации с галенитом и минералом без названия $AgPbBiS_3$ (UM1987-06-S:AgBiPb). Размер включений матильдита не превышает 5 мкм.

В большинстве анализов отмечается избыток серебра ($Ag - 1.12-2.23$ ф.е.) при дефиците висмута ($Bi - 0.91-0.98$ ф.е.) и анионов ($S+Te - 1.70-1.90$ ф.е.). В матильдите установлена примесь меди (Cu до 1.9 мас.%), а также железа (Fe до 4.6 мас. %) (табл. 3.21, ан. 11–13). Во всех анализах матильдита сера частично изоморфно замещена теллуrom ($Se - 0.10-0.30$ ф.е.).

Галенобисмутит $PbBi_2S_4$ встречается редко, установлен в сульфидно-кальцитовых жилах на реакционных каймах по айкиниту (рис. 3.49 а), который находится в ассоциации с халькопиритом, пиритом и сфалеритом. Размер включений галенобисмутита не превышает 5 мкм.

Химический состав галенобисмутита и расчетные формулы представлены в таблице 3.21 (ан. 9–10). В галенобисмутите отмечается дефицит свинца ($Pb - 0.45-0.62$ ф.е.), который восполняется примесью меди ($Cu - 0.10$ ф.е.) и серебра ($Ag - 0.10-0.17$ ф.е.), а также избытком висмута ($Bi - 2.31-2.45$ ф.е.). Анионы также находятся в дефиците ($S+Se - 3.79-3.91$ ф.е.), где сера частично изоморфно замещена теллуrom ($Se - 1.4-2.4$ мас. %). Результат пересчета состава галенобисмутита, вероятно, имеет отличия от теоретической формулы из-за его мелких размеров и нахождения в реакционных каймах.

Таблица 3.21. Химический состав и расчетные формулы висмутовых сульфосолей свинца, меди и серебра (мас. %).

№	S	Fe	Cu	Se	Ag	Te	Pb	Bi	Сумма	Расчетная формула
1	15.01	-	10.21	0.45	0.52	-	40.38	32.58	99.15	$(\text{Cu}_{1.88}\text{Ag}_{0.06})_{\Sigma 1.94}\text{Pb}_{2.28}\text{Bi}_{1.83}(\text{S}_{5.93}\text{Se}_{0.07})_{\Sigma 6.00}$
2	15.32	-	10.57	0.22	0.25	-	39.97	33.44	99.77	$(\text{Cu}_{1.93}\text{Ag}_{0.03})_{\Sigma 1.96}\text{Pb}_{2.24}\text{Bi}_{1.86}(\text{S}_{5.97}\text{Se}_{0.03})_{\Sigma 6.00}$
3	15.30	-	10.68	0.11	0.02	-	40.30	33.68	100.09	$\text{Cu}_{1.94}\text{Pb}_{2.25}\text{Bi}_{1.86}(\text{S}_{5.98}\text{Se}_{0.02})_{\Sigma 6.00}$
4	15.19	-	10.62	0.06	0.18	-	39.75	34.77	100.57	$(\text{Cu}_{1.90}\text{Ag}_{0.02})_{\Sigma 1.92}\text{Pb}_{2.19}\text{Bi}_{1.90}(\text{S}_{5.99}\text{Se}_{0.01})_{\Sigma 6.00}$
5	15.96	-	10.56	0.14	0.80	-	40.12	33.25	100.83	$(\text{Cu}_{1.92}\text{Ag}_{0.09})_{\Sigma 2.01}\text{Pb}_{2.24}\text{Bi}_{1.84}(\text{S}_{5.98}\text{Se}_{0.02})_{\Sigma 6.00}$
6	15.67	-	10.14	0.27	0.40	-	40.33	33.67	100.48	$(\text{Cu}_{1.85}\text{Ag}_{0.04})_{\Sigma 1.89}\text{Pb}_{2.26}\text{Bi}_{1.87}(\text{S}_{5.96}\text{Se}_{0.04})_{\Sigma 6.00}$
7	15.60	-	11.08	0.43	0.18	-	39.98	33.46	100.73	$(\text{Cu}_{2.01}\text{Ag}_{0.02})_{\Sigma 2.03}\text{Pb}_{2.22}\text{Bi}_{1.84}(\text{S}_{5.94}\text{Se}_{0.06})_{\Sigma 6.00}$
8	15.35	-	10.79	0.17	0.53	-	40.66	32.48	99.98	$(\text{Cu}_{1.97}\text{Ag}_{0.06})_{\Sigma 2.03}\text{Pb}_{2.28}\text{Bi}_{1.80}(\text{S}_{5.97}\text{Se}_{0.03})_{\Sigma 6.00}$
9	15.31	-	0.83	0.85	2.40	-	16.67	62.25	98.31	$(\text{Pb}_{0.62}\text{Cu}_{0.10}\text{Ag}_{0.17})_{\Sigma 0.89}\text{Bi}_{2.31}(\text{S}_{3.83}\text{Se}_{0.08})_{\Sigma 3.79}$
10	16.50	-	0.84	0.30	1.41	-	12.29	67.92	99.26	$(\text{Pb}_{0.45}\text{Cu}_{0.10}\text{Ag}_{0.10})_{\Sigma 0.65}\text{Bi}_{2.45}(\text{S}_{3.97}\text{Se}_{0.03})_{\Sigma 4.00}$
11	17.11	3.86	1.01	-	29.72	0.10	-	47.30	99.10	$(\text{Ag}_{1.14}\text{Cu}_{0.07})_{\Sigma 1.21}\text{Bi}_{0.93}\text{S}_{2.00}$
12	17.18	3.60	1.90	-	31.50	0.23	-	45.22	99.63	$(\text{Ag}_{1.20}\text{Cu}_{0.13})_{\Sigma 1.33}\text{Bi}_{0.89}(\text{S}_{1.99}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 2.00}$
13	19.36	4.56	0.05	-	28.38	0.30	-	47.74	100.39	$\text{Ag}_{1.10}\text{Bi}_{0.97}(\text{S}_{1.99}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 2.00}$
14	17.18	-	13.18	0.82	-	-	-	69.56	100.74	$\text{Cu}_{3.93}\text{Bi}_{6.02}(\text{S}_{10.79}\text{Se}_{0.21})_{\Sigma 11.00}$
15	17.22	-	13.28	0.86	-	-	-	68.62	99.98	$\text{Cu}_{4.06}\text{Bi}_{5.98}(\text{S}_{10.78}\text{Se}_{0.22})_{\Sigma 11.00}$
16	19.75	5.63	13.98	0.95	-	-	-	60.14	100.45	$\text{Cu}_{4.40}\text{Bi}_{5.76}(\text{S}_{10.60}\text{Se}_{0.24})_{\Sigma 10.84}$
17	21.03	5.90	15.70	0.97	-	1.22	-	55.26	100.08	$\text{Cu}_{0.95}\text{Bi}_{1.01}(\text{S}_{1.91}\text{Se}_{0.05}\text{Te}_{0.04})_{\Sigma 2.00}$
18	17.75	3.80	9.57	1.00	-	-	15.84	53.62	101.58	$(\text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.54}\text{Cu}_{1.05}\text{Fe}_{0.47})_{\Sigma 3.86}(\text{S}_{4.89}\text{Se}_{0.11})_{\Sigma 5.00}$
19	17.14	4.20	9.13	0.95	-	-	15.77	54.39	101.58	$(\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.55}\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.48})_{\Sigma 3.84}(\text{S}_{4.89}\text{Se}_{0.11})_{\Sigma 5.00}$
20	6.51	-	1.62	15.99	3.23	-	44.74	26.82	98.91	$(\text{Bi}_{1.39}\text{Pb}_{2.32}\text{Cu}_{0.27}\text{Ag}_{0.33})_{\Sigma 4.31}(\text{S}_{2.50}\text{Se}_{2.50})_{\Sigma 5.00}$
21*	15.20	-	-	-	15.71	0.21	31.77	32.56	99.04	$\text{Pb}_{1.03}\text{Ag}_{0.96}(\text{Bi}_{0.84}\text{Sb}_{0.19})_{\Sigma 1.03}(\text{S}_{3.03}\text{Te}_{0.01})_{\Sigma 3.04}$

Примечание: айкинит (ан. 1–8), галенобисмутит (ан. 9–10), матильдит (ан. 11–13), ходрушит (ан. 14–16), эмплектит (ан. 17), UM1976-14-S:BiCuPbSe (ан. 18–20; в анализах 18 и 19 присутствует захваченная из пирита часть FeS_2), UM1987-06-S:AgBiPb (ан. 21).

* Содержит 3.59 мас. % сурьмы.

Анализ 18, 19 – рассчитано с железом прихваченным из пирита; ан. 11–13 включения матильдита в пирите (часть FeS_2 исключена при расчете формулы); 16 – включения ходрушита в пирите (часть FeS_2 исключена при расчете формулы).

Эмплектит CuBiS_2 установлен в единичных случаях в пирите, наряду с включениями халькозина, ходрушита, ингодита и самородного мышьяка (рис. 3.49 д). Размер включений эмплектита не превышает 5 мкм.

На формулу эмплектита, пересчитываются три анализа висмутовых сульфоселей свинца (табл. 3.21, ан. 17). В эмплектите Малмыжского месторождения отмечается избыток висмута (Bi – 1.08 ф.е.) при дефиците анионов (S+Se+Te – 1.91 ф.е.). Во всех анализах эмплектита сера частично изоморфно замещена селеном (Se – 1.0 мас. %) и теллуrom (Te – 1.2 мас. %). Установлена постоянная примесь железа (Fe до 5.9 мас. %).

Ходрушит $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ – редкий минерал, сульфовисмутид меди, на месторождении встречается в единичных случаях в кварц-пирит-серицитовых жилах с халькопиритом и сфалеритом. Он установлен в виде включений в пирите, наряду с включениями халькозина, Se-содержащего галенита, эмплектита, ингодита и самородного мышьяка (рис. 3.49 д). Размер включений эмплектита не превышает 7 мкм.

Химический состав ходрушита и расчетные формулы представлены в таблице 3.21 (ан. 14–16). В нем преимущественно отмечается избыток висмута (Bi до 6.3 ф.е.) при дефиците анионов (S+Se от 10.57 ф.е. до 10.84 ф.е.). Во всех анализах ходрушита сера частично изоморфно замещена селеном (Se до 1.0 мас. %). В некоторых анализах отмечается железо (Fe до 5.6 мас. %), захваченное при анализе из вмещающего пирита. При расчете кристаллохимических формул часть FeS_2 была исключена из анализа (табл. 3.21, ан. 16).

Минерал (UM1987-06-S:AgBiPb) AgPbBiS_3 на Малмыжском месторождении диагностирован как единичное включение в пирите, в ассоциации с галенитом и матильдитом (рис. 3.55 б). Размер фазы AgPbBiS_3 менее 2 мкм.

На формулу AgPbBiS_3 пересчитываются два анализа висмутовых сульфоселей свинца (табл. 3.21, ан. 21). В минерале отмечается избыток висмута (Bi до 6.31 ф.е.) при дефиците серебра (Ag – 0.93 ф.е.). Сера частично изоморфно замещена селеном (Se – 0.2 мас. %), а висмут замещен сурьмой (Sb – 4.0 мас. %).

Минерал (UM1976-14-S:BiCuPbSe) $(\text{Bi,Pb,Cu})_4(\text{S,Se})_5$ встречается редко и образует скопления мелких включения в пирите, наряду с Se-содержащим галенитом (рис. 3.49 в) и цумоитом. В таких зернах пирита присутствуют более крупные включения сфалерита, борнита и халькопирита. Размер включений минерала $(\text{Bi,Pb,Cu})_4(\text{S,Se})_5$ достигает 10 мкм.

На формулу $(\text{Bi,Pb,Cu})_4(\text{S,Se})_5$, пересчитываются шесть анализов висмутовых сульфосолей свинца (табл. 3.21, ан. 18–20). В минерале постоянно отмечается избыток катионов (4.15–4.21 ф.е.) при дефиците анионов (S+Se от 4.80 ф.е. до 4.85 ф.е.). Содержание селена в минерале значительно варьирует от 1.0 до 16.0 мас.%, но остается постоянным в рамках одной группы включений. Во включениях с высоким содержанием селена отмечается примесь серебра (Ag до 0.32 ф.е.). В некоторых анализах отмечается железо (Fe до 4.2 мас. %), захваченное при анализе из вмещающего пирита. При расчете кристаллохимических формул часть FeS_2 была исключена (табл. 3.21, ан. 18–19).

Самородный мышьяк встречается сравнительно редко и обычно в небольших количествах. Наблюдается в виде корок с натечной почковидной поверхностью, в ассоциации с сульфосолями (рис. 3.49 б, д), пиритом и халькопиритом в кварцевых жилах. Вероятно, его отложение происходило на завершающих этапах гидротермальной деятельности. Содержание As 87.6–99.2 мас. %. Примеси: Sb 0.7–2.6 мас. %, реже Pb 1.6–4.6 мас. % (вероятно, за счет механической примеси находящихся в ассоциации минералов ряда бурнонит – зелигманнит; рисунок 3.49 б), и в единичных случаях Hg до 1.4 мас. % (табл. 3.22).

Таблица 3.22. Химический состав и формульные коэффициенты самородного мышьяка.

№	Содержания в мас. %								Формульные коэффициенты			
	S	Fe	Cu	As	Sb	Hg	Pb	Сумма	As	Sb	Hg	Pb
1	-	-	-	89.51	0.74	-	-	90.24	0.99	0.01	-	-
2	-	-	-	87.57	-	-	-	87.57	1.00	-	-	-
3	-	-	-	90.99	1.79	-	4.60	97.38	0.97	0.01	-	0.02
4	1.15	1.36	1.60	96.68	-	-	-	100.79	1.00	-	-	-
5	1.63	1.71	0.66	85.77	1.24	1.43	2.24	94.69	0.98	0.01	0.01	0.01
6	0.55	1.08	1.47	99.22	-	-	-	102.31	1.00	-	-	-
7	0.76	1.00	1.39	97.37	0.99	-	-	101.51	0.99	0.01	-	-
8	1.28	1.25	0.68	95.56	1.70	-	-	100.48	0.99	0.01	-	-
9	0.53	1.25	0.99	96.56	-	-	-	99.33	1.00	-	-	-
10	2.71	2.20	-	92.77	1.95	-	-	99.63	0.99	0.01	-	-
11	3.55	3.28	1.00	91.92	-	-	-	99.74	1.00	-	-	-
12	0.75	1.50	0.61	95.35	-	-	-	98.22	1.00	-	-	-
13	1.58	1.65	0.92	93.12	2.59	-	-	99.85	0.98	0.02	-	-
14	1.45	2.79	0.98	93.92	2.09	-	1.55	102.77	0.98	0.01	-	0.01

Примечание. В анализах 4-14 содержание в мас. % указано с захваченными пиритом или халькопиритом (при расчете формульных коэффициентов FeS_2 и CuFeS_2 были исключены).

3.5. Редкоземельные минералы

Детальное исследование химического состава рудных минералов и вмещающих их метасоматитов Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения выявило в них распространенную акцессорную редкоземельную минерализацию. Она представлена: безводными фосфатами (монацит-(Ce), ксенотим-(Y), редкоземельный апатит), силикатами (алланит-(Ce), торит), фтор-карбонатами (синхизит-(Ce)) и оксидами (давидит).

Описание химического состава минералов РЗЭ основано на ряде анализов по каждому из исследуемых минералов: монацит-(Ce) – 100 анализов, ксенотим-(Y) – 11, обогащенный редкоземельными элементами фторапатит – 9, алланит-(Ce) – 110, синхизит-(Ce) – 39, торит – 30, давидит – 4. Состав минералов редкоземельных элементов в рудах месторождения приведен в таблице 3.23.

Выделения *монацита-(Ce) REE(PO₄)* выполняют поры в апатите, кислом плагиоклазе, калиевом полево шпате, пирите, халькопирите, кварце, цирконе, сериците; реже встречаются в виде включений в апатите, кварце, пирите и халькопирите (рис. 3.57 б, г). На Малмыжском месторождении монацит часто наблюдается в калиевых или кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах по диоритам, диоритовым порфирирам и гранодиорит-порфирам. Размеры зерен монацита достигают 15–20 мкм. Для них характерно высокое суммарное содержание редких земель (63–71 мас. %). В монаците, наряду с преобладающим церием (до 31.7 мас. % Ce₂O₃), отмечается лантан и неодим, содержание каждого из которых колеблется в пределах 6.2–16.3 мас. % (La₂O₃) и 6.0–16.9 мас. % (Nd₂O₃). В меньшей степени, монацит содержит (1–4 мас. %) Pr₂O₃, реже Sm₂O₃ и Gd₂O₃, иногда Y₂O₃, ZrO₂ и Eu₂O₃.

В некоторых кристаллах в больших количествах диагностирован торий – 1–18 мас. % (максимальное 24.0 мас.% ThO₂). В единичных случаях торий практически полностью отсутствует. Иногда в кристаллах монацита наблюдается значительное уменьшение содержания тория от центра кристалла (13.5 мас.% ThO₂) к краям (5.0 мас.% ThO₂). Для монацита с низким содержанием тория часто характерно присутствие урана (UO₂ до 1.2 мас. %). Иногда наблюдается выпадение торита в монаците.

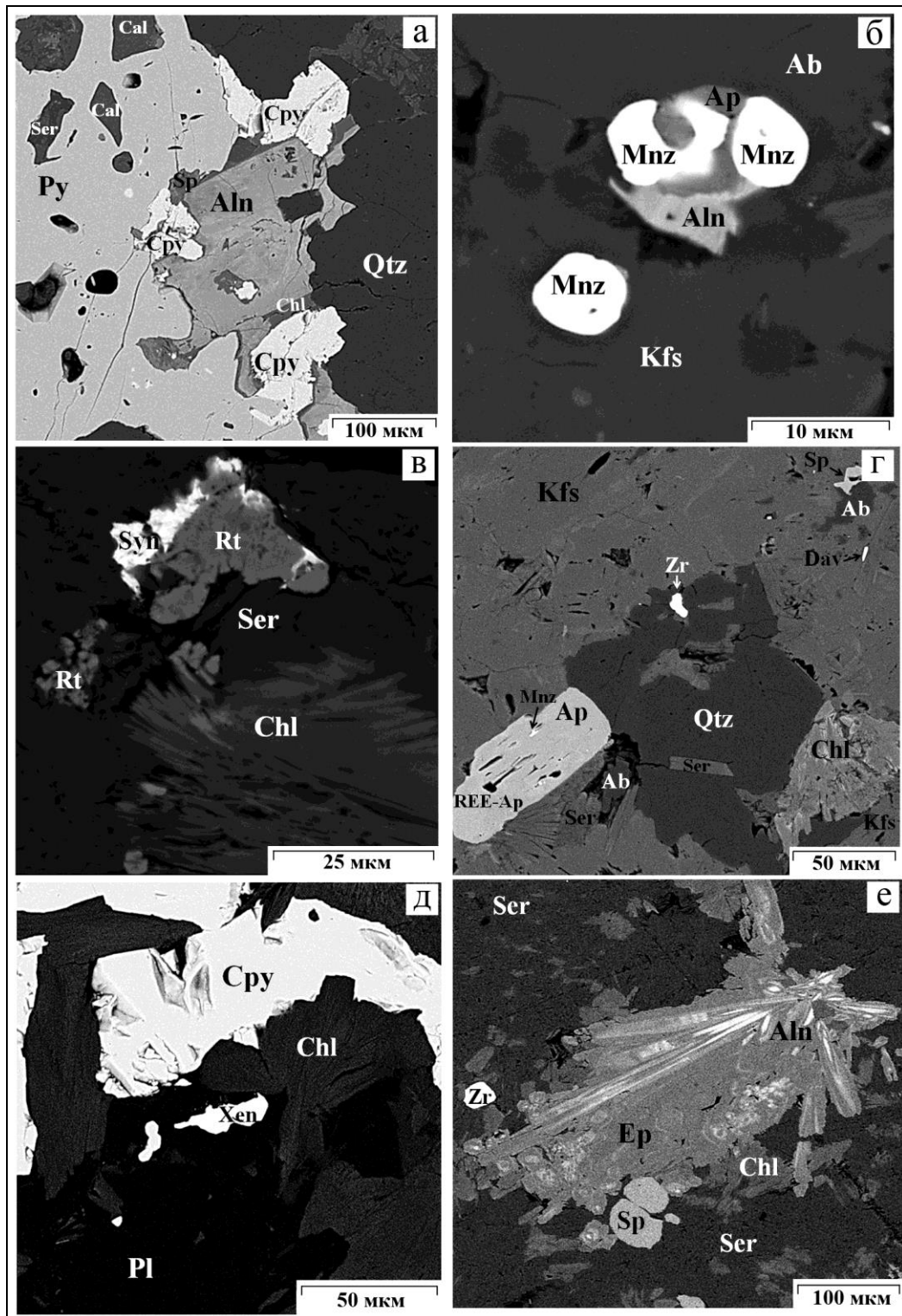


Рис. 3.57. Формы выделения и ассоциации редкоземельных минералов месторождения (в отраженных электронах): Срастание алланита (Aln) с пиритом (Py) и халькопиритом (Cpy) в кварц-сульфидном прожилке (a). Срастание монацита (Mnz), фторапатита (Ap) и алланита в метасоматическом агрегате альбита (Ab) и калиевого полевого шпата (б). Псевдоморфоза синхизита (Syn) по рутилу (Rt) в серицит-хлоритовом агрегате (в). Зональный кристалл фторапатита с включениями монацита и светлыми зонами, обогащенными РЗЭ, и таблитчатый кристалл давидита (Dav) в матрице сложенной калиевым полевым шпатом (Kfs), кварцем (Qtz), серицитом (Ser) и хлоритом (Chl) (г). Включение ксенотима (Xen) в плагиоклазе (Pl) на контакте с халькопирит-хлоритовым прожилком (д). Эпидот (Ep) со светлыми зонами, обогащенными РЗЭ и включениями таблитчатых кристаллов алланита; матрица представлена серицитом и хлоритом (e). Примечание: Cal – кальцит, Sp – титанит (сфен), Zr – циркон.

Таблица 3.23. Химический состав и расчетные формулы редкоземельных минералов.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	-	-	-	-	2.20	-	-	-	-	-	-
CaO	0.92	2.35	1.23	-	10.34	12.45	14.96	19.56	14.41	-	-
FeO	-	-	-	-	11.98	11.48	-	-	-	-	-
PbO	-	0.64	1.66	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	14.56	19.82	-	-	-	-	-
Sc ₂ O ₃	-	-	-	0.58	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	43.47	0.80	0.87	1.20	0.83	1.55	5.36	6.47
La ₂ O ₃	13.74	12.53	7.49	-	3.63	3.89	14.58	13.56	15.00	-	-
Ce ₂ O ₃	30.10	24.74	20.17	-	11.55	9.59	25.09	23.69	23.50	-	-
Pr ₂ O ₃	3.77	2.47	1.90	-	0.78	1.45	2.10	2.66	1.49	-	-
Nd ₂ O ₃	14.93	9.78	11.77	-	4.90	3.25	7.43	8.41	8.18	-	-
Sm ₂ O ₃	2.36	1.84	0.34	0.61	1.14	0.55	0.64	1.18	0.98	-	-
Eu ₂ O ₃	1.51	0.85	1.22	-	0.87	1.12	0.60	0.91	0.39	-	-
Gd ₂ O ₃	1.94	1.23	2.14	2.67	-	-	0.82	1.27	0.49	-	-
Dy ₂ O ₃	-	0.43	-	5.70	0.66	-	0.16	-	-	-	0.93
Ho ₂ O ₃	-	-	0.70	-	-	0.51	-	0.25	-	-	0.91
Er ₂ O ₃	-	-	0.26	3.84	0.26	0.85	-	0.45	-	-	0.94
Tm ₂ O ₃	0.80	-	0.09	-	-	0.32	-	0.38	0.19	-	-
Yb ₂ O ₃	-	0.09	0.07	5.77	0.15	0.38	0.38	-	0.73	-	-
Lu ₂ O ₃	0.15	0.41	-	0.44	-	0.79	0.82	-	0.68	-	0.52
SiO ₂	-	1.45	4.75	1.49	31.11	32.47	-	-	-	26.92	26.14
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.68	0.94
ThO ₂	0.58	12.58	24.01	-	-	0.34	-	-	-	50.64	46.94
UO ₂	0.73	-	-	0.40	-	-	-	-	-	-	5.11
P ₂ O ₅	28.59	28.55	20.38	33.47	-	-	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.98	0.81
F	-	-	-	-	-	-	5.24	4.70	5.25	-	-
-O=F ₂	-	-	-	-	-	-	2.21	1.99	2.21	-	-
Σ	100.12	99.94	98.18	98.44	94.93	100.13	69.00	75.86	70.63	92.58	89.71

1	(Ce _{0.44} Nd _{0.21} La _{0.20} Pr _{0.05} Ca _{0.04} Sm _{0.03} Gd _{0.03} Eu _{0.02} Tm _{0.01} Th _{0.01} U _{0.01})Σ _{1.05} P _{0.97} O ₄
2	(Ce _{0.37} La _{0.18} Nd _{0.14} Th _{0.11} Ca _{0.10} Pr _{0.04} Sm _{0.02} Gd _{0.02} Pb _{0.01} Eu _{0.01} Dy _{0.01})Σ _{1.01} (P _{0.96} Si _{0.06})Σ _{1.02} O ₄
3	(Ce _{0.33} Th _{0.24} Nd _{0.19} La _{0.12} Ca _{0.06} Pr _{0.03} Gd _{0.03} Pb _{0.02} Eu _{0.02} Sm _{0.01} Ho _{0.01})Σ _{1.06} (P _{0.76} Si _{0.21})Σ _{0.97} O ₄
4	(Y _{0.79} Dy _{0.06} Yb _{0.06} Er _{0.04} Gd _{0.03} Sc _{0.02} Sm _{0.01})Σ _{1.01} (P _{0.97} Si _{0.05})Σ _{1.02} O ₄
5	Ca _{1.14} (Ce _{0.44} Nd _{0.18} La _{0.14} Y _{0.04} Sm _{0.04} Pr _{0.03} Eu _{0.03} Dy _{0.02} Er _{0.01})Σ _{0.93} (Al _{1.77} Fe _{1.03} Mg _{0.34})Σ _{3.14} [Si _{3.21} O ₁₁]O(OH)
6	Ca _{1.28} (Ce _{0.34} La _{0.14} Nd _{0.11} Y _{0.04} Pr _{0.05} Eu _{0.04} Er _{0.03} Sm _{0.02} Ho _{0.02} Lu _{0.02} Tm _{0.01} Yb _{0.01} Th _{0.01})Σ _{0.84} (Al _{2.23} Fe _{0.92})Σ _{3.15} [Si _{3.11} O ₁₁]O(OH)
7	Ca _{0.81} (Ce _{0.53} La _{0.31} Nd _{0.15} Pr _{0.04} Y _{0.03} Gd _{0.02} Lu _{0.01} Sm _{0.01} Eu _{0.01} Yb _{0.01})Σ _{1.12} (CO ₃) ₂ F _{1.00}
8	Ca _{0.91} (Ce _{0.45} La _{0.26} Nd _{0.16} Pr _{0.05} Y _{0.02} Sm _{0.02} Eu _{0.02} Gd _{0.02} Er _{0.01} Tm _{0.01})Σ _{1.02} (CO ₃) ₂ F _{0.85}
9	Ca _{0.90} (Ce _{0.47} La _{0.30} Nd _{0.16} Y _{0.04} Pr _{0.03} Sm _{0.02} Eu _{0.01} Gd _{0.01} Yb _{0.01} Lu _{0.01})Σ _{1.06} (CO ₃) ₂ F _{0.96}
10	(Th _{0.65} Zr _{0.19} Y _{0.13})Σ _{0.97} (Si _{0.98} V _{0.07})Σ _{1.05} O ₄
11	(Th _{0.59} Y _{0.16} U _{0.05} Zr _{0.02} Dy _{0.02} Ho _{0.02} Er _{0.02} Lu _{0.01})Σ _{0.89} (Si _{1.15} V _{0.03})Σ _{1.18} O ₄

Примечание: 1-3 – монацит-(Ce), 4 – ксенотим-(Y), 5-6 – алланит-(Ce), 7-9 – синхизит-(Ce), 10-11 – торит.

Ксенотим-(Y) YPO_4 часто встречается в кварц-хлорит-серицитовых метасоматитах по диоритам, преимущественно в ассоциации с более распространенными монацитом и цирконом. Наблюдается на границах кварца и кислого плагиоклаза (до 7 мкм) в ассоциации с цирконом, а также в калиевых полевых шпатах, ассоциирующих с кислым плагиоклазом и содержащим монацит-(Ce) пиритом (рис. 3.57 д). В ассоциации с монацитом, ксенотим иногда образует мелкую рассеянную вкрапленность во фторапатите (менее 2 мкм). Формы зерен преимущественно изометрические округлые или длиннопризматические (до 30 мкм), редко встречаются короткопризматические.

Ксенотим характеризуется незначительными концентрациями кремния и кальция (редко до 6.4 мас. % SiO_2 и 0.4 мас. % CaO , иногда полностью отсутствуют), а также дефицитом иттрия, который замещается преимущественно HREE (гадолиний, эрбий, иттербий, лютеций) и самарием (рис. 3.59). В ксенотиме часто отмечаются незначительные содержания UO_2 (до 1.2 мас. %). Таким образом, ксенотим Малмыжского месторождения содержит около 75-80% минала собственно ксенотима, 20-25% минала $HREE[PO_4]$ и менее 1% минала коффинита. Содержание редких земель в ксенотиме достигает 63 мас. %.

Обогащенный редкоземельными элементами фторапатит $(Ca,REE)_5[PO_4]_3(F,OH,O)$ установлен в калиевых метасоматитах, развитых по ксенолиту песчаников в диоритовом штоке в виде реакционных структур вместе с монацитом, ксенотимом, цирконом и торитом (рис. 3.57 г). Реже обогащенный РЗЭ фторапатит встречается в кварц-серицитовых метасоматитах по диоритам, в ассоциации с монацитом и торитом. Часто наблюдаются ассоциации апатита с Mn-содержащим ильменитом и сфеном, которые замещаются хлоритом, серицитом и эпидотом (рис. 3.57 г). Фторапатит содержит до 4.3 мас. % фтора и до 1.3 мас. % хлора. Примесь РЗЭ в апатите может достигать 10.8 мас. %.

Алланит-(Ce) $CaREEFe^{2+}Al_2(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$ – редкоземельный силикат группы эпидота (Алексеев и др., 2012; Власов, 1964). На Малмыжском месторождении он установлен в калиевых или кварц-хлорит-серицитовых метасоматитах по диоритам и диоритовым порфирирам. Он образует самостоятельные зерна неправильной формы или таблитчатые кристаллы размером до 75 мкм (рис. 3.57 а), иногда слагает прожилки в пороодообразующих силикатных минералах (рис. 3.58). Нередко наблюдаются зональные

кристаллы, в которых центральные зоны обогащены алланитовым миналом (рис. 3.57 е). Алланит значительно обогащён церием (до 11.6 мас. % Ce_2O_3), меньше лантаном (до 4.9 мас. % La_2O_3) и неодимом (до 5.4 мас. % Nd_2O_3) (рис. 3.59). Суммарное содержание РЗЭ в алланите достигает 24.7 мас. %. В некоторых кристаллах в небольших количествах диагностирован торий (ThO_2 до 0.8 мас. %). В единичных случаях, в Th-содержащем алланите также установлен уран (UO_2 до 0.4 мас. %).

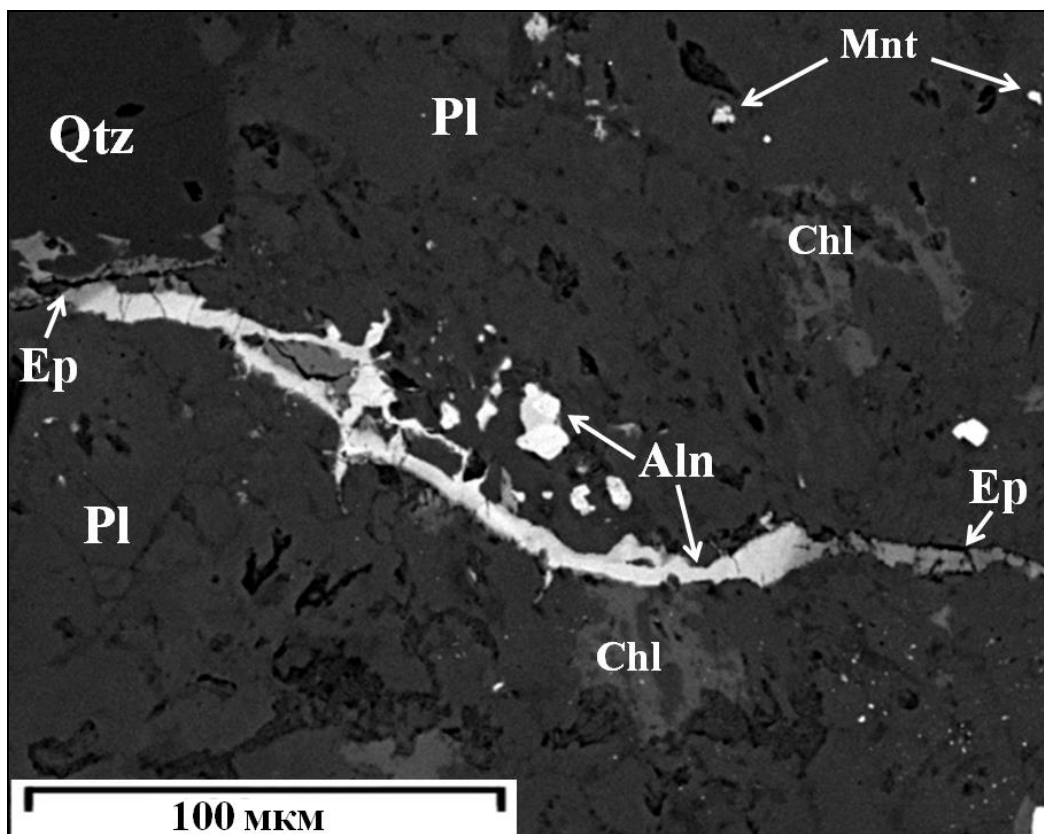


Рис. 3.58. Алланит-эпидотовый прожилок в породе, сложенной анортитом (Pl), хлоритом (Chl) и кварцем (Qtz); Aln – алланит, Ep – эпидот, Mnt – магнетит.

Синхизит-(Ce) $\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd})(\text{CO}_3)_2\text{F}$ – фторкарбонат редких земель. Синхизит встречается в виде игольчатых и розетковидных агрегатов размерами от 25 до 100 мкм. Преимущественно он локализуется в зонах интенсивных кварц-серицитовых вторичных изменений (филлизитах) по диоритам, где развивается по рутилу в ассоциации с серицитом и хлоритом, реже по алланиту в ассоциации с манганоильменитом и хлоритом (рис. 3.57 в).

Химический состав синхизита отличается преобладанием церия (до 25.8 мас. % Ce_2O_3 ; рис. 3.59), содержание которого практически в два раза выше, чем лантана (до 15 мас. % La_2O_3) и в три раза выше неодима (до 8.4 мас. % Nd_2O_3). Из других редкоземельных элементов чаще всего присутствуют: Pr_2O_3 (1.0–3.4 мас. %), Y_2O_3 (0.8–2.0 мас. %), Sm_2O_3 (0.5–1.8 мас. %), Gd_2O_3 (0.1–1.3 мас. %), Eu_2O_3 (0.1–1.7 мас. %),

иногда тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, иттербий и лютеций. Количество СаО колеблется в широких пределах от 7.3 до 17.6 мас. %. Торий и уран установлены в незначительных концентрациях (до 0.7 и 0.5 мас. % соответственно), в некоторых зернах полностью отсутствуют. Суммарное содержание редких земель в синхизите достигает 55.4 мас. %.

Торит ($(Th, REE)SiO_4$) встречается в виде включений в кварце, апатите, кислом плагиоклазе, манганоильмените, хлорите, сериците, часто вместе с цирконом и монацитом. Он образует мелкие, выделения неправильной формы размером преимущественно не более 10 мкм. В торите присутствуют небольшие количества UO_2 (до 5.1 мас. %), иногда ванадия и свинца. Суммарное содержание редкоземельных элементов, преимущественно Y + HREE (преобладает иттрий, в меньших количествах Dy, Ho, Er, Yb, Lu) не превышает 9.8 мас. %. Присутствие редких земель объясняется изоморфизмом элементов в торите и ксенотиме.

Давидит $(La, Ce)(Y, U, Fe^{2+})Fe^{2+}_2(Ti, Fe^{3+}, Cr, V)_{18}(O, OH, F)_{38}$ – сравнительно редкий минерал, сложный оксид, относящийся к группе кричтонита. На Малмыжском месторождении он установлен в калиевых метасоматитах, развитых по ксенолиту песчаников в диоритовом штоке. Встречается в виде таблитчатых кристаллов размером около 10 мкм в калиевом полевошпате и сериците (рис. 3.57 г), включающими редкоземельный фторапатит, монацит и циркон.

Из РЗЭ в давидите незначительно преобладает Y_2O_3 (до 3.2 мас. %), по сравнению с входящими в состав La_2O_3 (до 2.6 мас. %) и Ce_2O_3 (до 2.2 мас. %; рис. 3.59), но соотношение формульных единиц LREE и Y – 1:1 (рис. 3.59). Суммарное содержание РЗЭ не превышает 7.9 мас. %. В качестве примеси установлено до 1.8 мас. % MnO.

Состав	давидита	соответствует	формуле:
$(La_{0.59}Ce_{0.36})_{0.95}Y_{0.93}(Ti_{13.47}Fe^{3+}_{3.43}Fe^{2+}_{2.46}Mn_{0.64})_{20}O_{38}$.			

Содержащие РЗЭ минералы на Малмыжском месторождении подразделяются на преимущественно содержащие LREE или с преобладанием Y+HREE. Исключением является только давидит, в котором легкие редкоземельные элементы и иттрий находятся в соотношении 1:1 (рис. 3.59).

Наиболее распространены минералы с преобладанием LREE: монацит, алланит, синхизит, и обогащенный редкоземельными элементами фторапатит. В каждом из этих минералов основными редкоземельными элементами являются церий, лантан и неодим,

которые находятся в них в следующих соотношениях. Так для монацита в среднем соотношение Ce:La:Nd составляет 2:1:1, для алланита – 2.9:1.2:0.9, для синхизита – 2.9:1.7:1.0. Во фторапатите соотношение Ce:La:Nd непостоянное и варьирует 2.6–3.4:1.0–1.5:1.0–2.0.

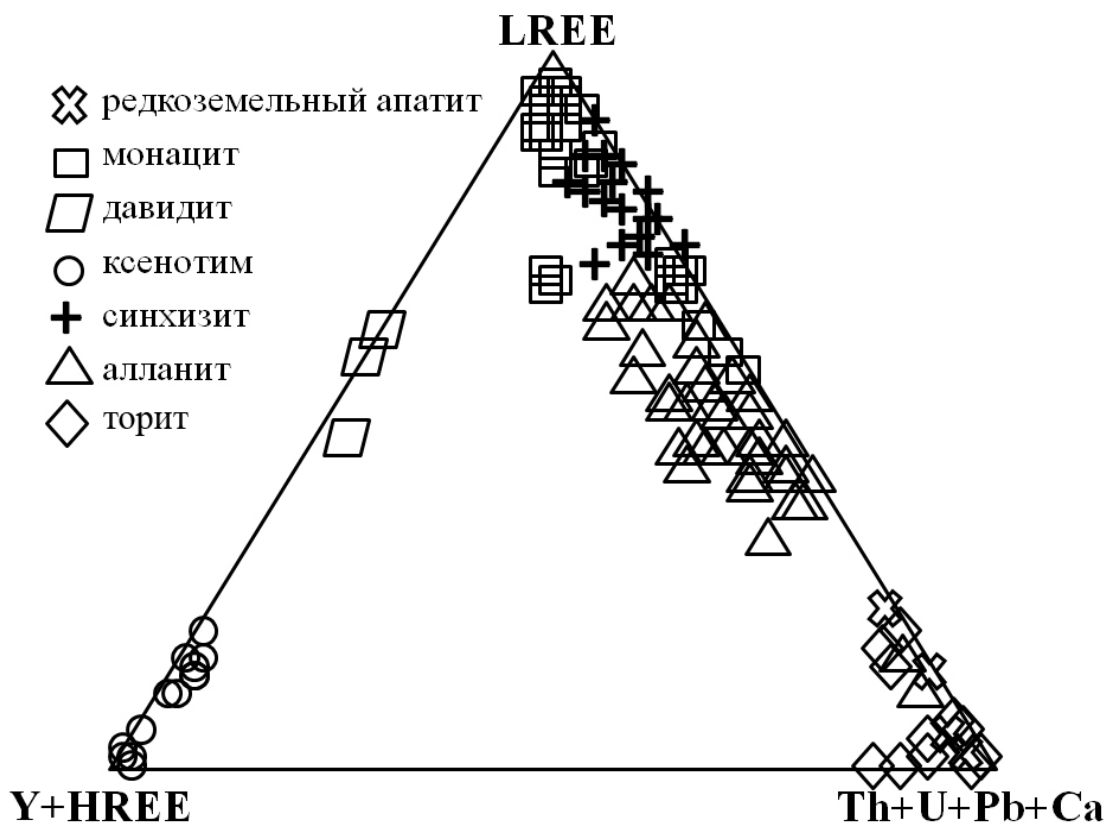


Рис. 3.59. Диаграмма соотношений крупных катионов редкоземельных минералов Малмыжского месторождения.

Примечание: LREE – (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu), Y + HREE – (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Минералы с преобладанием Y+HREE распространены меньше и соответственно кларкам, иттрий в них значительно преобладает над Σ HREE. Так в торите соотношение Y: Σ HREE – 2:1, а в ксенотиме – 2.6:1.0.

Торий – постоянный спутник РЗЭ всего ряда, характерен для большинства редкоземельных минералов Малмыжского месторождений, за исключением давидита и содержащего РЗЭ фторапатита. Наиболее высокие содержания тория отмечаются в торите и монаците, но в последнем иногда он может полностью отсутствовать.

Уран в редкоземельных минералах месторождения встречается значительно реже, чем торий. Часто он наблюдается в Y+HREE содержащих минералах – ксенотиме и торите. Из минералов с преобладанием LREE уран установлен в монаците с низким содержанием тория и иногда отмечается в содержащем торий алланите. В синхизите

также часто присутствует небольшая примесь урана, но в отличие от монацита и алланита зависимости его содержаний от присутствия тория не выявлено.

Предполагается, что алланит находящийся в ассоциации с монацитом образовался за счет реакции его частичного разложения. Предложено несколько подобных реакций (Савко и др., 2009; Janots, 2008; Tomkins, 2007), которые объединяет присутствие кальций- и железосодержащих силикатов или карбонатов вместе с монацитом в левой части уравнения и апатита в правой, необходимых для баланса масс. Условия образования и разложения алланита остаются дискуссионными, и факторы, влияющие на его стабильность, четко не установлены. Большинство авторов полагает, что алланит замещает монацит в интервале температур 400–450°C и остается стабильным до амфиболитовой фации (Smith, 1990; Wing et al., 2003 и др.). Учитывая широкое развитие в наблюдаемых парагенезисах пирита и/или халькопирита, алланит появляется в результате подобных реакций: $Mnz + Py/Cpy + Ca_2 +$ (в анортите и/или карбонате) + флюид (H_2O , HF, NaCl) $\rightarrow$ Aln + Ap + Alb + флюид (H_2O , S_2). В связи со сходным набором РЗЭ в составе редкоземельных апатитов предполагается их замещение алланитом при более низких температурах $Chl + Ser + Mnz +$ флюид (H_2O , HF, CO_2) $\rightarrow$ Aln + Ap.

Наблюдаемые в обогащенном РЗЭ фторапатите мелкие фазы монацита и ксенотима, скорее всего, результат выпадения РЗЭ в собственные минералы по схеме $ApLREE+HREE \rightarrow Ap + Mnz + Xen$. Присутствие хлора во фторапатите указывает на гидротермальное происхождение минералов с участием высокотемпературного флюида (Авченко и др., 2012; Перевозникова, Мирошниченко, 2009).

Появление синхизита в ассоциации с рутилом, серицитом и хлоритом можно описать реакцией: $Aln + Bio + Mgt + Sp + Chl +$ флюид (H_2O , CO_2 , HF) $\rightarrow$ Syn + Ser + Qtz + Rt + Ilm + Chl + флюид (H_2 , H_2O). Реакционные структуры замещения алланита синхизитом предполагают, что синхизит с хлоритом образовались за счет реакции алланита и флюида при участии плагиоклаза, который в ходе реакции меняет свой состав от основного и среднего до кислого с высвобождением кальция: $Aln + An +$ флюид (H_2O , CO_2 , HF, NaCl) $\rightarrow$ Syn + Chl + Ab. Также возможно предположить образование синхизита при разложении монацита с участием кальция, источником которого, вероятно, также является плагиоклаз: $Mnz + Cal +$ флюид (H_2O , HF) $\rightarrow$ Syn + Ap + флюид (CO_2).

Отмечаемое уменьшение содержаний тория в кристаллах монацита от центра к краям, вероятно, свидетельствует о метасоматических преобразованиях на границах минерала (Юшкин и др., 1988; Phosphates..., 2003).

В результате изучения минерального состава пород установлено, что основные минералы, в состав которых входят редкоземельные элементы на Малмыжском месторождении: алланит-(Ce), монацит-(Ce), ксенотим-(Y), синхизит-(Ce), обогащенный РЗЭ фторапатит, торит и давидит. Они встречаются не только в виде редкой акцессорной вкрапленности в основной массе вмещающих руды метасоматитов, но также образуют ассоциации с рудными минералами и находятся в реакционных взаимоотношениях друг с другом. Таким образом, редкоземельные минералы месторождения в большинстве случаев имеют гидротермальное происхождение. Источником редкоземельных элементов, преимущественно служили вмещающие и рудоносные интрузии среднего и кислого составов. В результате метасоматических преобразований пород, сопровождающих формирование медно-порфировых руд, РЗЭ переоткладывались, образуя новые редкоземельные минералы в метасоматитах, нередко образуя парагенезисы с сульфидами.

3.6. Парагенетические ассоциации минералов и зональность рудного процесса

На Малмыжском месторождении прослеживается последовательная смена генераций метасоматитов, для каждой из которых установлена типичная сопутствующая рудная минерализация. На основании этого, выделены четыре основных стадии минералообразования, три из которых, непосредственно, связаны с осаждением рудных минералов. Рудные стадии разделяются по типам ассоциирующих метасоматических изменений на: калиевую, кварц-серицит-хлоритовую и кварц-серицитовую (рис. 3.60).

Калиевая стадия

Первая рудная стадия, связанная с калиевым метасоматозом характеризуется окварцеванием, биотитизацией и калишпатизацией пород. Здесь выделяется несколько характерных парагенетических минеральных ассоциаций: биотит-магнетитовая ± апатит, кварц-магнетитовая, кварц-калиевый полевой шпат-халькопиритовая, кварц-халькопирит-борнитовая.

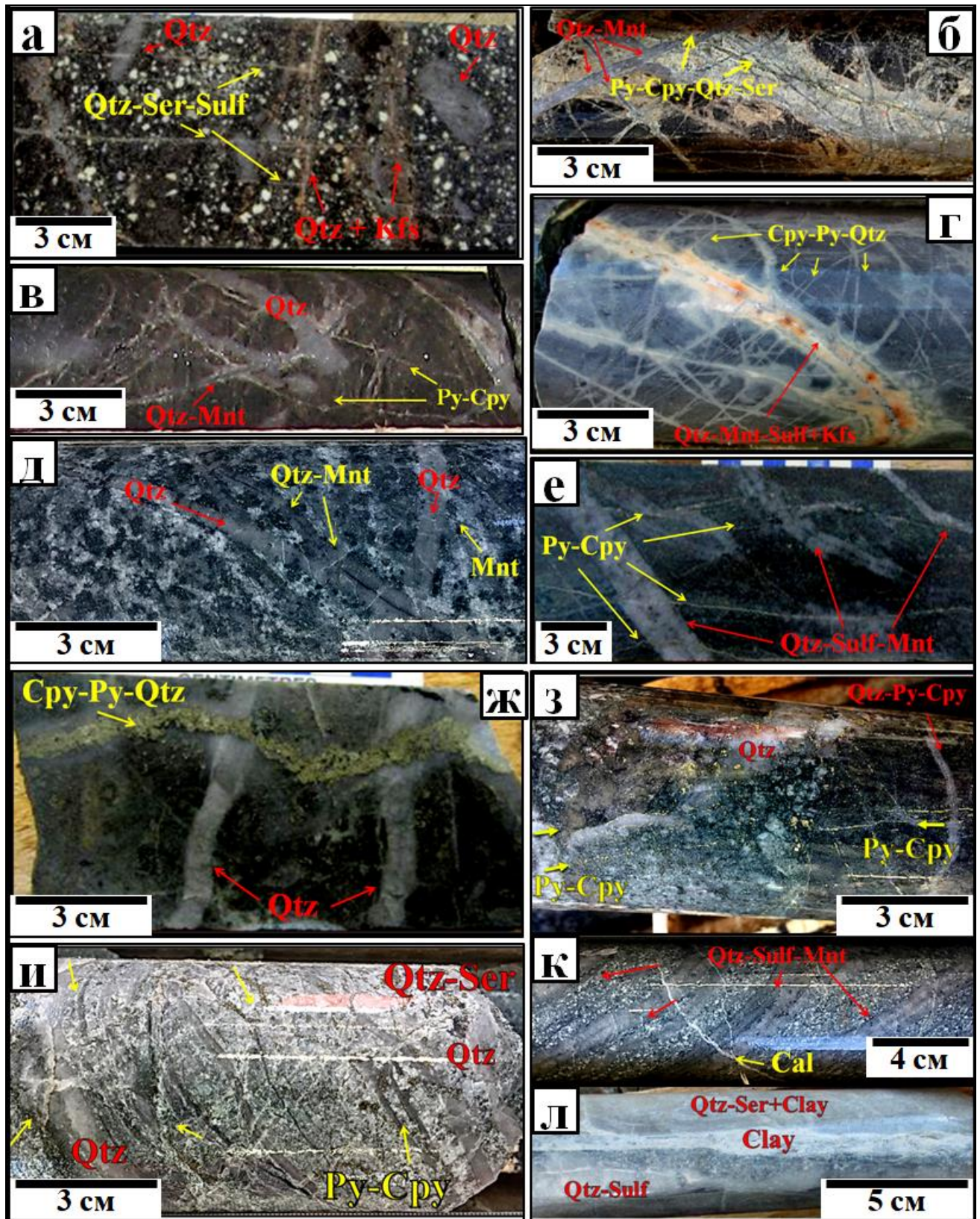


Рис. 3.61. Взаимоотношения прожилков Малмыжского месторождения: кварц-серицит-сульфидные (Qtz-Ser-Sulf) прожилки секущие кварцевые (Qtz) прожилки с зальбандами калиевого полевого шпата (Kfs) в биотит-калиевополевошпатовых метасоматитах по брекчии с обломками ранних кварцевых прожилков (а); кварц-халькопирит-пиритовые прожилки с кварц-серицитовыми зальбандами (Py-Cpy-Qtz-Ser) секут кварц-магнетитовые (Qtz-Mnt) прожилки с зальбандами калиевого полевого шпата в ороговикованных песчаниках (б); калиевые метасоматиты с пирит-халькопиритовыми (Py-Cpy) нитевидными прожилками секущими кварц-магнетитовые, которые в свою очередь секут ранние кварцевые прожилки (в); халькопирит-

пирит-кварцевые (Сру-Рy-Qtz) прожилки секут кварц-магнетит-сульфидный прожилок с зальбандами калиевого полевого шпата (Qtz-Mnt-Sulf-Kfs) в калиевых метасоматитах по песчаникам (г); нитевидные магнетитовые (Mnt) и кварц-магнетитовые прожилки секут ранние кварцевые в кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах по диоритам (д); тонкие пирит-халькопиритовые прожилки секут кварц-сульфидно-магнетитовые (Qtz-Sulf-Mnt) в диоритовых порфиритах с калиевыми и хлоритовыми вторичными изменениями (е); кварц-биотитовый метасоматит с поздней пирит-халькопирит-кварцевой жилой секущей ранние кварцевые прожилки (ж); кварц-серицит-хлоритовый метасоматит со штокверком пирит-халькопиритовых нитевидных прожилков секущих ранний кварцевый и кварц-пирит-халькопиритовый прожилки (з); пирит-халькопиритовые прожилки секут кварцевый штокверк в кварц-серицитовых метасоматитах (и); пострудный кальцитовый прожилок сечет кварц-сульфидно-магнетитовый штокверк в кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах по диоритовым порфиритам (к); кварц-серицит-сульфидная жила с зальбандами сложенными глинистыми минералами (Clay) в филлизитах (л).

При остывании диоритовых интрузивных пород вокруг них на расстояние до первых сотен метров формировались кварц-биотитовые и/или кварц-калиево-полевошпатовые метасоматические изменения по основной массе пород. Далее при формировании трещин образовывались кварц-магнетитовые и магнетитовые прожилки, иногда содержащие ранние генерации пирита и халькопирита. Такие прожилки могут сопровождаться метасоматическими зальбандами из калиевого полевого шпата и/или биотита (рис. 3.61 а, б, г). Кварц-магнетитовые и магнетит-сульфидные прожилки всегда секут более ранние кварцевые (рис. 3.61 в, д). Иногда, пересекая кварцевые прожилки, они продолжают развиваться в их центральных частях, образуя прожилки «центрального типа» (рис. 3.61 д, е), либо вдоль их контактов в виде «магнетитовых зальбандов» (рис. 3.61 к). Завершают формирование рудной минерализации калиевой стадии штокверки нитевидных прожилков магнетит-халькопиритового состава.

Кварц-серицит-хлоритовая стадия

Вторая рудная стадия минералообразования связана с кварц-серицит-хлоритовыми метасоматитами на начальном этапе и кварц-хлорит-серицитовыми на завершающем. Здесь широко развиты минеральные ассоциации: кварц-хлоритовая ± магнетит/гематит, кварц-хлорит-пирит-халькопиритовая; кварц-хлорит-серицитовая + сфалерит + галенит ± молибденит.

С кварц-серицит-хлоритовой стадией связано развитие кварц-пирит-халькопиритовых и пирит-халькопиритовых прожилков, а также образование хлорит-магнетит-сульфидных гнезд – псевдоморфоз по фенокристаллам роговой обманки или обособлений неправильной формы в основной массе или цементе протолита.

Кварц-сульфидные прожилки всегда секут ранние кварцевые (рис. 3.61 ж) или кварц-магнетитовые (рис. 3.61 г), и часто сопровождаются тонкими хлоритовыми или хлорит-магнетитовыми зальбандами. При понижении температуры кварц-серицит-хлоритовые метасоматиты сменяются кварц-хлорит-серицитовыми, при этом в кварц-сульфидных прожилках наблюдается увеличение доли сульфидов. Завершают кварц-хлорит-серицитовую стадию нитевидные пирит-халькопиритовые прожилки, в которых кварц практически или полностью отсутствует. Такие нитевидные сульфидные прожилки всегда секут кварц-сульфидные (рис. 3.61 з). Часто, пересекая более ранние кварцевые или кварц-магнетитовые прожилки, они продолжают развиваться в их центральных частях, образуя распространенные на месторождении кварц-сульфидные прожилки «центрального типа».

Кварц-серицитовая стадия

Завершающая рудная стадия связана с развитием кварц-серицитовых $\pm$ пирит метасоматитов (филлизитов). Она широко проявлена на флангах рудных участков, а также часто наблюдается в виде линейных зон накладывающихся поверх метасоматитов ранних стадий. Часто отмечается в рудах как кварц-сульфидные или сульфидные прожилки с кварц-серицитовыми зальбандами (рис. 3.61 а, б, и). Продукты кварц-серицитовой стадии – вторичные кварциты с пиритом и окружающими их аргиллизитами (рис. 3.61 л), где развита серицит-иллит $\pm$ халькозиновая ($\pm$ каолинит) ассоциация с халькопиритом, сульфосолями, теллуридами и селенидами. На основании минеральных парагенеизмов характерных для кварц-серицитовой стадии ее минерализацию можно отнести к эпитермальному этапу формирования месторождения.

Рудные минералы кварц-серицитовой стадии: борнит, халькозин, ковеллин, сфалерит, селенистые сульфиды, молибденит, сульфосоли, теллуриды и селениды, минералы платиновой группы, высокопробное самородное золото. Они часто образуют включения в пирите или халькопирите ранних стадий, заполняя каверны и пустоты. Их пространственная локализация не только на периферии и верхних горизонтах месторождения, но и, непосредственно, в основных меднорудных штоках указывает на наложение эпитермальной (низкосульфидной) минерализации на заключительных рудных этапах формирования порфировой системы.

В *пострудную стадию* происходила карбонатизация и цеолитизация пород, которая развивалась в виде поздних прожилков секущих метасоматиты и прожилки

рудных стадий (рис. 3.61 к). Также к пострудной стадии отнесена минерализация пропилитов, которые развивались на дальних флангах месторождения. Промышленного интереса пострудная стадия не представляет.

Второе защищаемое положение

На месторождении выделяются три стадии рудообразования. Первая характеризуется окварцеванием и калиевым метасоматозом с отложением халькопирит-магнетит-пиритовой минерализации. Во вторую стадию происходило развитие кварц-серицит-хлоритовых метасоматитов с отложением основной массы пирит-халькопиритовых руд. Третья стадия представляет собой наложение минералов эпитермального генезиса на сформированную ранее пирит-халькопиритовую минерализацию, и связана с кварц-серицитовым метасоматозом и накоплением благороднометалльных минералов, сульфосолей, теллуридов, селенидов, а также поздних генераций пирита, халькопирита, борнита и халькозина.

ГЛАВА 4. УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПО ДАННЫМ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ)

В течение последних трех десятилетий особенно интенсивно изучались порфировые месторождения мира (Bodnar, Bean, 1980; Burnham, 1979; Candela, Holland, 1986; Candela, Piccoli, 1995; Cline, Bodnar, 1991; Hedenquist, Lowenstern, 1994; Hedenquist, Richards, 1998; Heinrich et al., 2005; Richards, 2011; Sillitoe, 2010, 2012). Тем не менее, многие проблемы генезиса месторождений и источника металлов в их рудах не получили однозначного решения и остаются дискуссионными.

Согласно ортомагматической модели, образование медно-порфировых месторождений происходило в процессе кристаллизации магмы. При этом подразумевается, что рудообразующие компоненты распределялись между магмой и эксгаляционным флюидом. Позднее, при гидротермальных процессах, они перераспределялись, формируя месторождение (Перетяжко, Савина, 2010; Burnham, 1979; Gustafson, Hunt, 1975; Corbett, Leach, 1998; Henley, Mc Nabb, 1978; Titley, Bean, 1981; Reynolds, Beane, 1985; Hedenquist, Lowenstern, 1994; Proffett, 2003; Williams-Jones, Heinrich, 2005; Landtwing et al., 2005; Shen et al., 2010; Richards, 2011; Koderá et al., 2014). По мнению Хеденквиста и Ловенштерна (Hedenquist, Lowenstern, 1994), многочисленные события насыщения пара происходят еще в основной магматической камере. Каждое из событий соответствует внедрению в вышележащие породы как магматических, так и рудоносных гидротермально-магматических флюидов. Некоторые исследователи, наоборот, считают, что внедрение интрузий инициирует интенсивную конвекцию гидротермальной системы. При этом микроэлементы экстрагируются из окружающих пород и концентрируются, формируя рудные тела (Banks, Page, 1977; Cathles, 1977; Norton, 1982). Но в последние годы ортомагматическая модель постепенно приобрела популярность (Плечов и др., 2017).

Для расшифровки условий рудообразования порфировых систем большое значение имеет изучение флюидных включений. Множество теоретических и экспериментальных исследований описывают процессы при гидротермально-магматическом переходе, приводящие или не приводящие к рудообразованию (например, Candela, 1991; Cline и Bodnar, 1991; Candela и Piccoli, 1995). Насыщение пара при низком давлении (<1 кбар) и высокой температуре (до 700°C) приводит к

мгновенному разделению между высоко плотным рассолом (содержащим NaCl) и паром низкой плотности (содержащим $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{S}$), которые вместе способствуют образованию трещиноватости и вторичных изменений, а также отложению рудных минералов (Campos et al., 2002). Часть низкоплотных флюидов может выходить на поверхность в виде пассивной дегазации вулканов (Hedenquist, 1995), а остаточная плотная магматическая жидкость непосредственно формирует гидротермальную минерализацию в медно-порфировых системах (Campos et al., 2002). При поступлении большого количества метеорной воды в такую систему она смешивается с ювенильной, что и способствует конвективной циркуляции флюида. Такие выводы связаны с концентрической зональностью гидротермальных изменений, в частности, в зонах калиевых и филлизитовых метасоматических изменений с которыми связана первичная рудная минерализация (Lowell, Guilbert, 1970).

Некоторые исследователи (Bodnar, 1981; Bodnar, Bean, 1980; Campos, 2002; Eastoe, 1978, 1982; Eastoe, Eadinction, 1986; Li, 2011; Moore, Nash, 1974; Nash, Cunningham, 1974; Nash, Theodore, 1971; Roedder, 1971; Ulrich et al., 2002) в своих работах демонстрируют широкую распространенность высокотемпературных (от 400 до 800°C) и высокосолёных (от 35 до 80% NaClэкв) флюидных включений. Кроме того, состав расплавных и флюидных включений, богатых летучими фазами, несет очень полезную информацию о поведении природных систем (Каменецкий и др., 1999; Коваль, Прокофьев, 1998; Roedder, 1992; Roedder, Coombs, 1967; Thomas et al., 2000). Но в настоящее время данных о процессах, происходящих с магмой во время и после затвердевания, вплоть до формирования рудной минерализации, еще не достаточно. Одной из причин может быть невысокая изученность высокотемпературных включений вследствие технических ограничений микротермокамер (Bodnar et al., 2014), и этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Результаты изучения флюидных включений

Для исследования флюидных включений было отобрано 10 образцов кварцевых жил и кварцитов из керна скважин на Центральном участке месторождения в интервале глубин от 36 до 630 м (рис. 4.1).

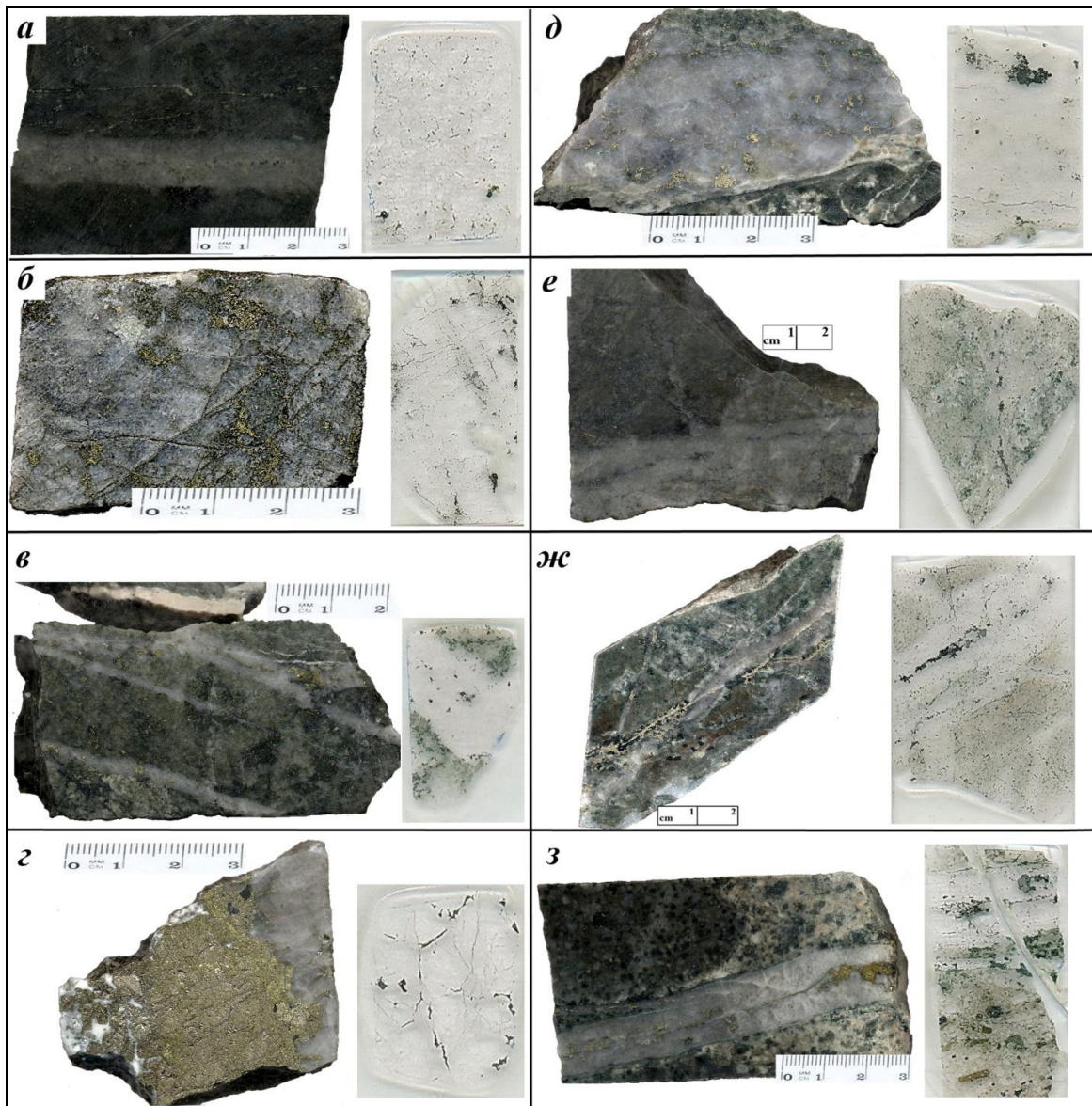


Рис. 4.1. Образцы и полированные пластинки, содержащими минеральные фазы: MD41-446.9 – халькопирит-пирит-кварцевый прожилок в калиевых метасоматитах по диоритам (а); MD41-608.2 – кварцит с пиритом и халькопиритом (б); MD42-95.8 – халькопирит-пирит-кварцевые прожилки в кварц-серицит-хлоритовых метасоматитах по диоритам (в); MD43-327.4 – серицит-кальцит- кварц-сульфидная (пирит-халькопирит-сфалерит-галенит) жила (г); MD44-121.3 – серицит-сульфидно-кварцевая жила в кварц-хлорит-серицитовых метасоматитах по диоритам (д); MD45-157.7 – кварцевый прожилок центрального типа с сульфидами (пирит-халькопирит, редко сфалерит) и магнетитом (е); MD44-175.9 – хлоритизированные калиевые метасоматиты по песчаникам с магнетит-сульфидными (халькопирит>>пирит) прожилками секущими кварцевые (ж); MD49-329.3 – кварц-сульфидный прожилок центрального типа секущий диориты с калиевыми вторичными изменениями, сменяющимися кварц-серицитовыми (з).

В соответствии с классификацией флюидных включений (Campos et al., 2002), в исследованных образцах выделены следующие типы включений (рис. 4.2): М-тип (расплавные включения в кварце), MS-тип (многофазные, содержащие несколько растворимых полупрозрачных кристаллов, а также небольшое количество жидких и газовых фаз), G-тип (преимущественно газовые включения), В-тип (включения с

высокой концентрацией солей) и W-тип (преимущественно жидкие включения) (Буханова, Плечов, 2017).

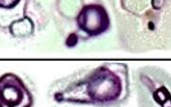
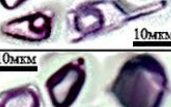
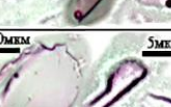
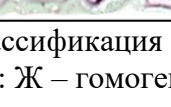
Тип включений	Фото включений	Кол-во включений	Размер, мкм	T _{гом.} , °C	T _{плав.} , °C	NaCl _{кв.} , мас. %	Давление, бар
M		5	15–40	≈ 1100 (Ж)	–	–	–
MS ₂		13	15–30	850–995 (Ж)	590–720	68–80	680–830
MS ₁		7	≤ 10	670–730 (Ж)	530–660	58–73	550–710
B ₃		6	≤ 20	542–580 (Ж, Г)	430–505	53–60	460–550
B ₂		19	≤ 15	405–503 (Ж, Г)	320–520	35–58	200–400
B ₁		8	≤ 20	331–409 (Ж, Г)	180–330	27–37	100–210
G		8	≤ 10	430–466 (Г)	–	≤ 4 (T _{плав. льда} ≤ -2.5°C)*	≈ 200–300
W ₂		15	≤ 10	220–305 (Ж)	–	≤ 6 (T _{плав. льда} ≤ -5°C)	40–180
W ₁		12	10–100	100–196 (Ж)	–	≤ 4	≤ 50

Рис. 4.2. Классификация включений Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения. Примечание: Ж – гомогенизируют в жидкую фазу; Г – гомогенизируют в газовую фазу; * температуры плавления льда измерена только для двух включений.

Включения М («melt») типа – расплавные включения в кварце, содержащие как захваченные силикаты, так и рудные минералы (преимущественно оксиды железа). Выявить такие включения можно только при нагревании, т.к. при комнатной температуре не различимы какие-либо газовые и жидкие фазы. Гомогенизируют они при высоких температурах – около 1100°C. Такие включения представляют собой магматический расплав, захваченный растущими кристалликами кварца. Включения типа М встречаются редко, расположены только в центральных частях зерен, имеют размеры от 15 до 40 мкм. Вероятно, они представляют собой первичные включения в магматическом кварце, захваченном растущими кварцевыми прожилками при последующих гидротермально-метасоматических процессах.

Включения MS («multi solid») типа – чрезвычайно концентрированные (гипер-солёные), практически не содержат каких-либо жидких фаз при комнатной температуре (до 10% от общего объема включения). В этом отношении они напоминают «безжидкостные» включения, описанные в комплексе Бушвельд (Schiffries, 1990). Размер включений MS не превышает 30 мкм (рис. 4.2; 4.3; 4.4). Во время наблюдений при комнатной температуре не всегда легко отличаются от более типичных для порфировых месторождений включений В типа. Они могут быть определены лишь при постепенном нагреве до высоких температур (вплоть до 1000°C).

Кроме дефицита жидкости и относительно постоянного объема газовой фазы, такие включения содержат четко определенные, постоянные минеральные вещества, достаточно легко диагностируемые (рис. 4.4 а). Преимущественно это типичный набор дочерних минералов: три полупрозрачных кристалла и небольшой рудный. Растворимые полупрозрачные кристаллы – галит (NaCl), сильвин (KCl) и хлорид железа (FeCl₃). Хлорид железа – полупрозрачный минерал, зеленовато-голубого цвета в проходящем свете и имеет сильное двулучепреломление. Нередко кристаллы хлоридов также содержат едва различимую рудную фазу.

Среди включений типа MS выделяется два подтипа (рис. 4.2). Подтип MS₁ объединяет включения относительно небольших размеров – до 10 мкм. Газовая фаза в таких включениях не превышает 10–20% объема вакуоли. Включения подтипа MS₂ – большего, около 15–30 мкм, размера и чаще всего газовый пузырек в них занимает около 30% объема вакуоли. Включения подтипа MS₂ часто тяготеют к центральным частям кристаллов, в то время как для подтипа MS₁ более характерно линейное распределение вдоль растущих граней в кристалле-хозяине. Полное плавление солей (T_{fm}), завершающееся плавлением кристалла галита во включениях MS₂ происходит при температурах 590–720°C, а для MS₁ 530–660°C. Гомогенизируют MS включения всегда в жидкость; для подтипа MS₂ характерны температуры 850–1000°C (Th), а для MS₁ 670–730°C. При охлаждении включений типа MS из-за низкого содержания жидкости фазовый переход не наблюдается.

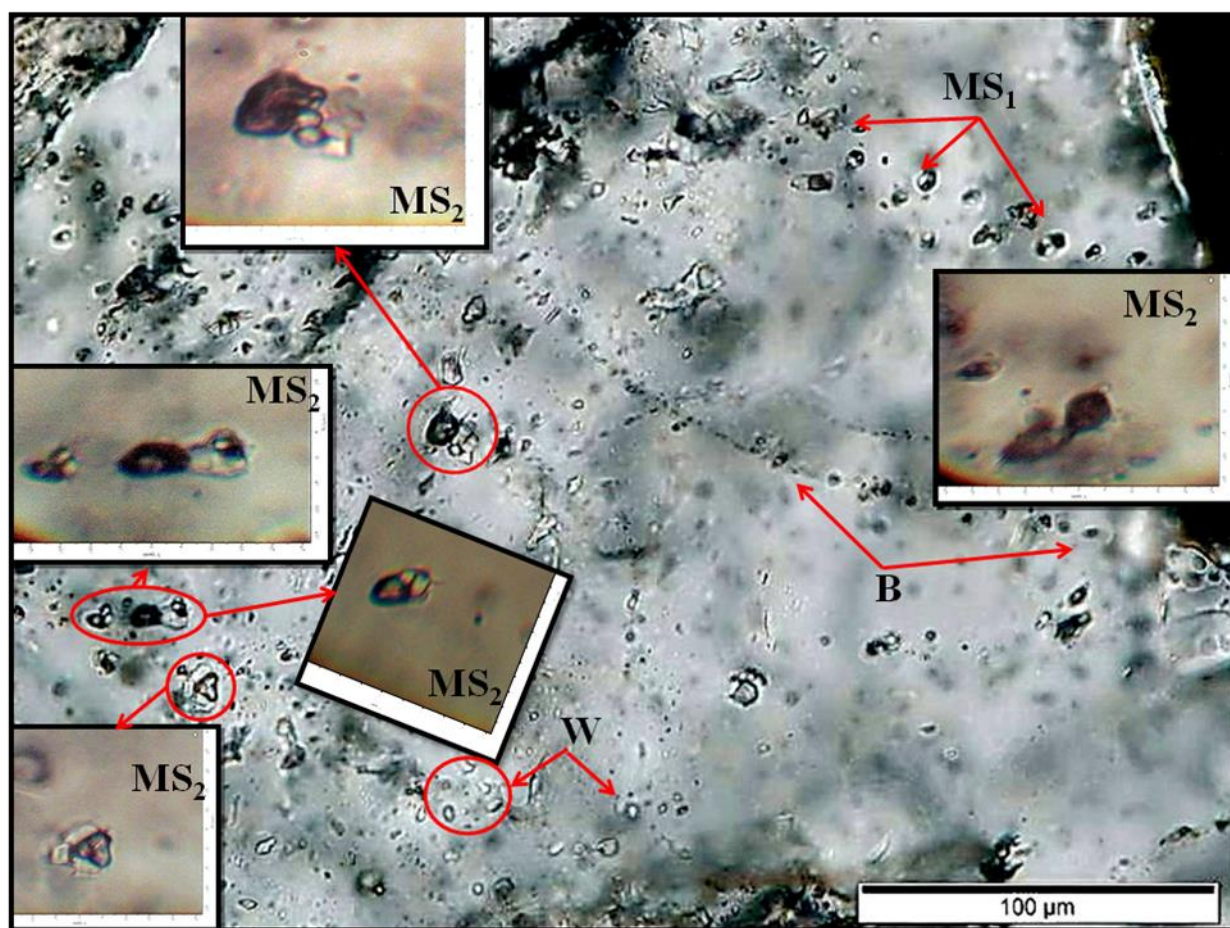


Рис. 4.3. Микрофотографии газовой-жидких с твердыми фазами включений в кварце из халькопирит-пирит-кварцевого прожилка (образец MD41-446.9).

На рисунке 4.5 продемонстрировано постепенное плавление включения MS_1 типа, в котором при температуре 325°C происходит полное плавление кристалла сильвина, а при температуре 450°C плавление хлорида железа. Полная гомогенизация включения в жидкую фазу произошла при температуре 690°C .

Вероятно, сделанные оценки температурного режима формирования MS_2 включений, дают завышенные значения. Методом рамановской спектроскопии в таких включениях установлено присутствие кристаллогидратных соединений железа (рис. 4.6), для которых характерно переменное количество молекулярно-связанной воды. В процессе первичного нагрева кристаллогидраты растворяются, а при быстром охлаждении кристаллизуются, но с меньшим содержанием воды. В изохорических условиях увеличение количества флюида и уменьшение объема кристаллических фаз приводит к значительному повышению температуры гомогенизации включений, причем разница в значениях температур гомогенизации во включениях, содержащих кристаллогидраты, может достигать $100\text{--}250^{\circ}\text{C}$ (Перетяжко, Савина, 2010). Также, возможно, часть наиболее высокотемпературных включений отнесенных к MS типу

фактически являются магматическими включениями, захваченными фенокристаллами магматического кварца при кристаллизации диоритов.

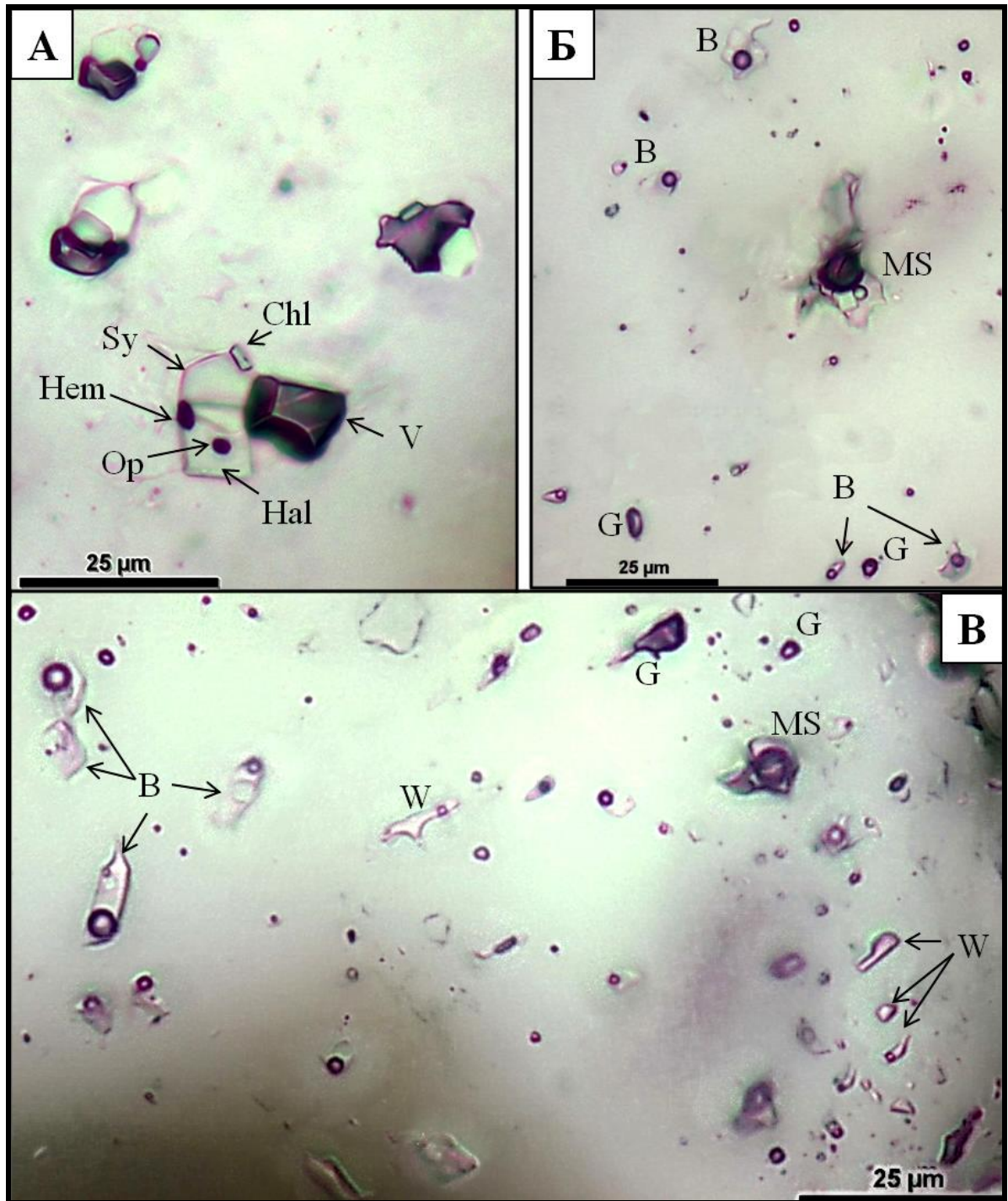


Рис. 4.4. Микрофотографии газово-жидких с твердыми фазами включений в кварце из халькопирит-пирит-кварцевого прожилка (образец MD41-446.9). А: Включения подтипа MS₂. Б, В: Различные типы газово-жидких с минеральными фазами включений.

Условные обозначения: Hal – галит, Sy – сильвин, Hem – гематит, Op – рудный минерал, Chl – хлорид железа, V – газовая фаза.

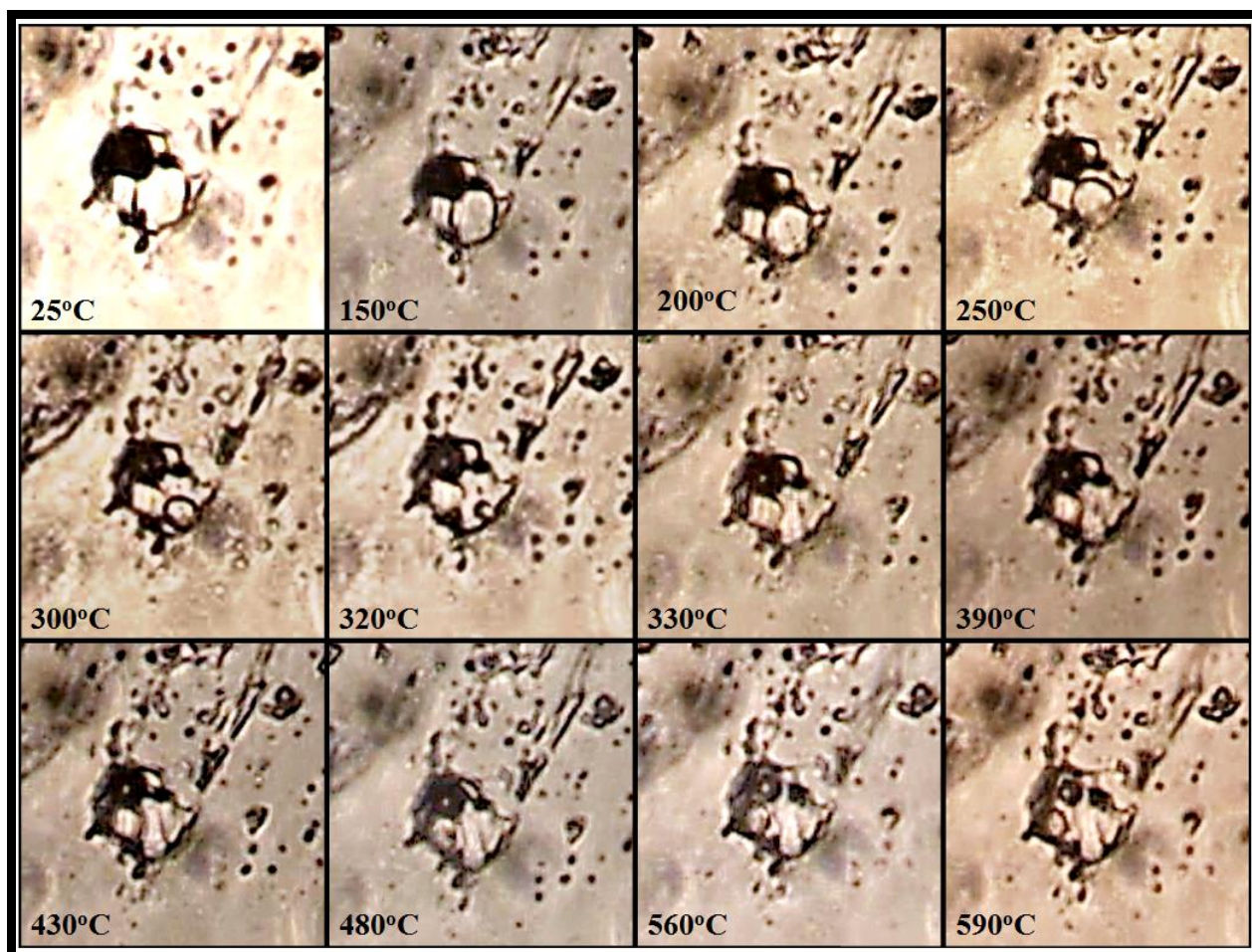


Рис. 4.5. Плавление MS_1 включения (образец MD49-329.3). Гомогенизация включения произошла при температуре 690°C . Рамка фотографий – 25 мкм.

Исходя из температур растворения галита и сильвина, можно предполагать, что концентрация солей находится в пределах 58–80 мас.% NaCl экв. (рис. 4.8), что соответствует рассолам-расплавам. Поскольку включения MS-типа соответствуют более сложной системе, чем $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$, то представленные концентрации солей имеют приблизительные значения (для оценки использовалась система $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$; Roedder, 1984).

Включения В («bring») типа – рассолы, как правило, на 30–50 % состоят из жидкой фазы, на 20–40% из газовой фазы и на 20–50 % из минеральной. Минеральная фаза зачастую представлена бесцветными кристаллами; в основном, это хорошо сформировавшиеся кубики галита. Такие включения распределены вдоль растущих граней в кристалле-хозяине. Их размеры варьируют от первых до 20 мкм, обычно округлые или удлиненные, и всегда тяготеют к отрицательным формам кристаллов. Среди включений типа В выделяется три подтипа. Включения B_1 подтипа – двухфазные, твердых фаз в них не наблюдается. Во включениях подтипов B_2 и B_3 кубики галита

(NaCl) сопровождаются более округлыми прозрачными кристаллами – сильвином (KCl). Методом рамановской спектроскопии в некоторых включениях также установлено присутствует кальцита. Иногда, во включениях В и MS типов, наблюдается хлорид железа. В некоторых включениях MS и В типов встречается небольшое количество метана, выявленное как при замораживании включений, так и с использованием рамановского спектрометра (Буханова, 2014).

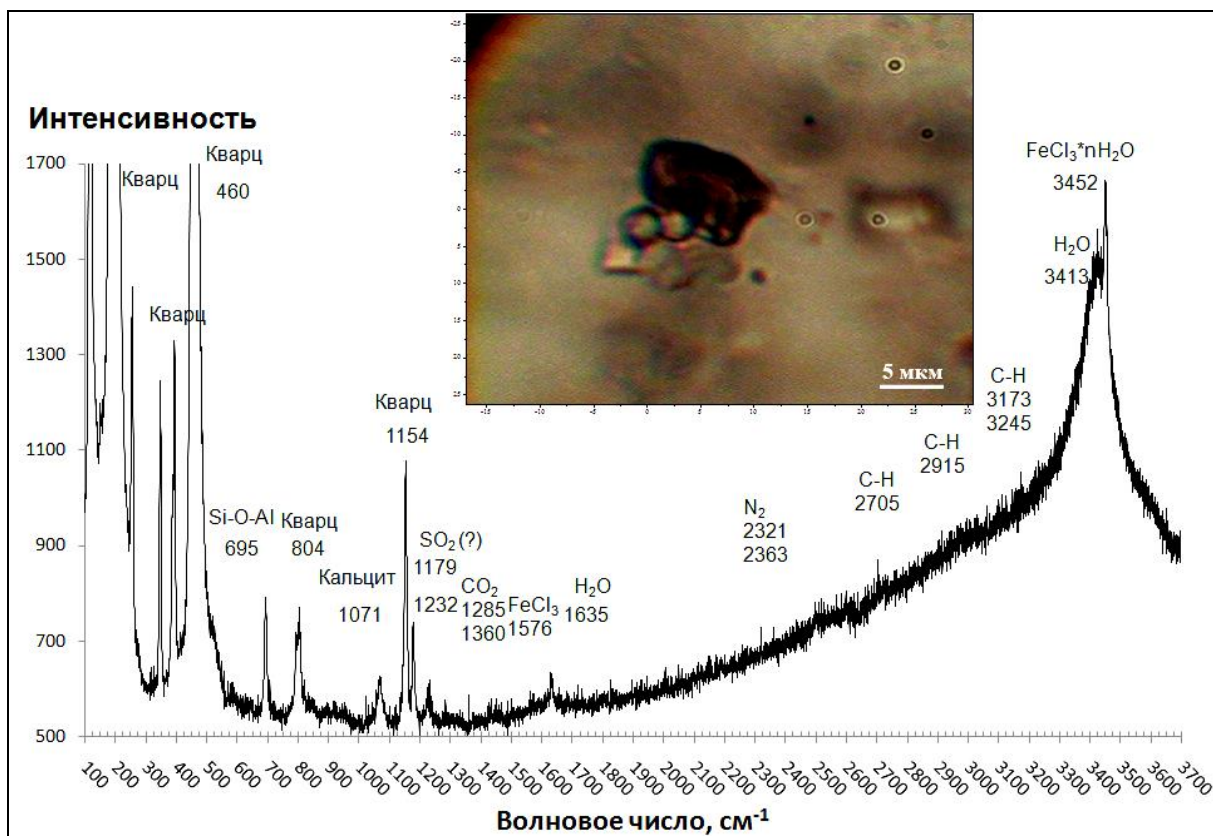


Рис. 4.6. Рамановский спектр содержащего кристаллогидратные соединения железа включения MS₂ подтипа.

Включения подтипов В₂ и В₃ выделены по температурам гомогенизации. При микроскопическом исследовании включения подтипа В₃ отличаются от подтипа В₂ лишь чуть более крупными, 10–20 мкм, размерами. Иногда включения содержат зерна рудных минералов (оксиды железа, пирит и халькопирит). Реже присутствуют и другие твердые фазы неизвестного состава.

Судя по минеральным фазам, наблюдаемым во включениях В типа, скорее всего, это система NaCl-KCl±CaCO₃-((Fe±Cu)Cl-S)-H₂O. К сожалению, для такой системы пока еще не существует достаточного количества экспериментальных данных. На рис. 6.7 показано распределение элементов во включении, где сульфиды меди, железа и цинка сосредоточены в кристалле галита. Вероятно, это Si_xAl_yO_z-NaCl-KCl-((Fe- Cu±Zn)Cl-S).

Для определения концентрации солей в такой среде, возможно, использовать приближение к системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$.

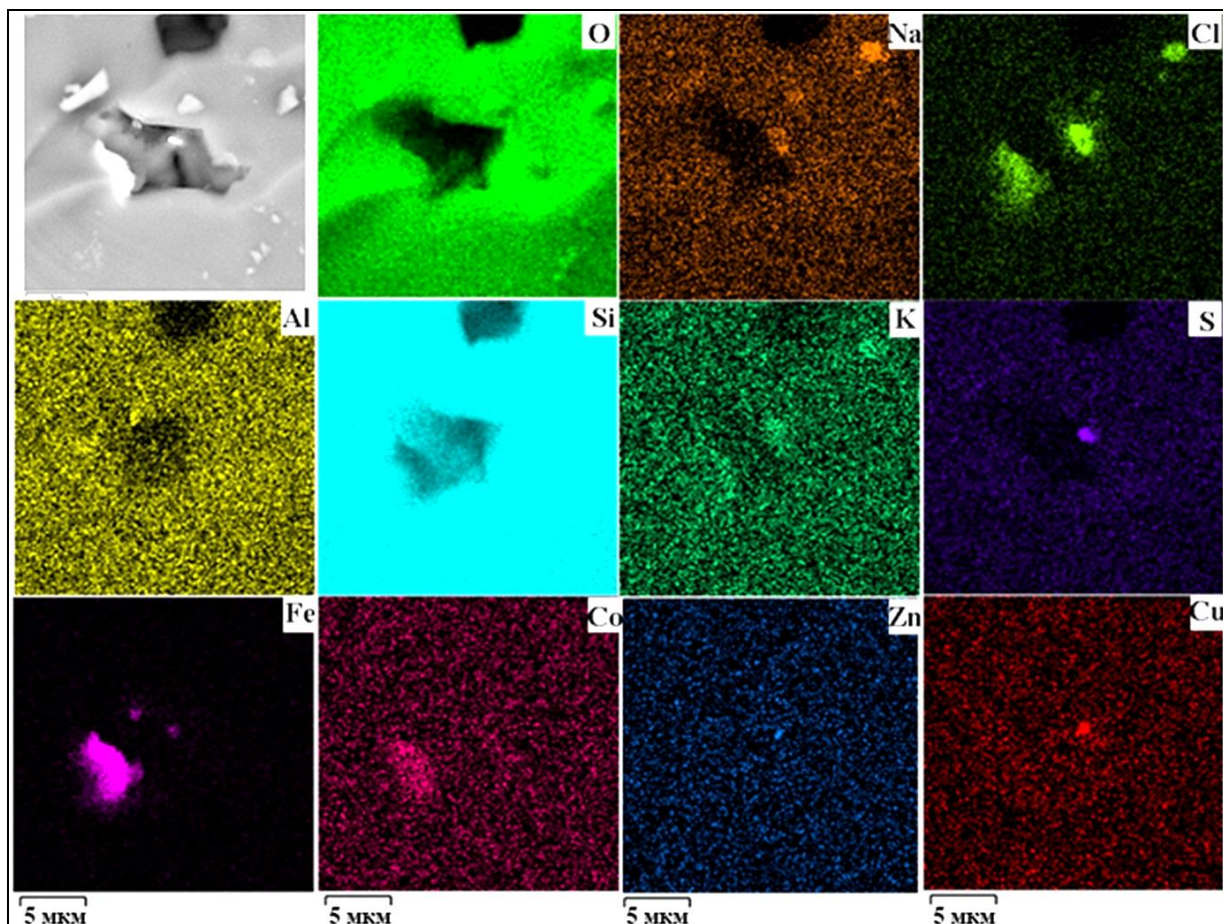


Рис. 4.7. Микрофотография включения В типа, содержащего фазы сульфидов меди и цинка в обратно рассеянных электронах, и карта распределения элементов (O, Na, Cl, Al, Si, K, S, Fe, Co, Zn, Cu). Интенсивность окраски обозначает степень концентрации данного элемента. Анализ выполнен на электронном микросонде JEOL JXA-8530F в Университете Аляски Фэрбенкс, аналитики: К. Северин, Д.С. Буханова.

Гомогенизация включений В типа происходит как в жидкую, так и в газовую фазу, что свидетельствует об их связи с основными событиями вскипания гидротермального рудного раствора. Полное плавление солей (Tfm), завершающееся плавлением кристалла галита во включениях В₃ происходит при температурах 430–505°C, для В₂ 320–520°C, а для В₁ 180–330°C. Температуры гомогенизации включений подтипа В₃ от 542 до 580°C, В₂ от 405 до 503°C, В₁ от 331 до 409°C.

Все типы и подтипы флюидных включений представлены на диаграмме эволюции включений – зависимости температур гомогенизации от состава включений (рис. 4.8). Наиболее поразительным является большой диапазон температур гомогенизации различных подтипов включений В и MS типов. Так, например, флюидные включения В

типа захватывались в очень широком диапазоне температур: от 580°C – близких к магматическим, до 330°C – близких к температурам захвата жидких включений.

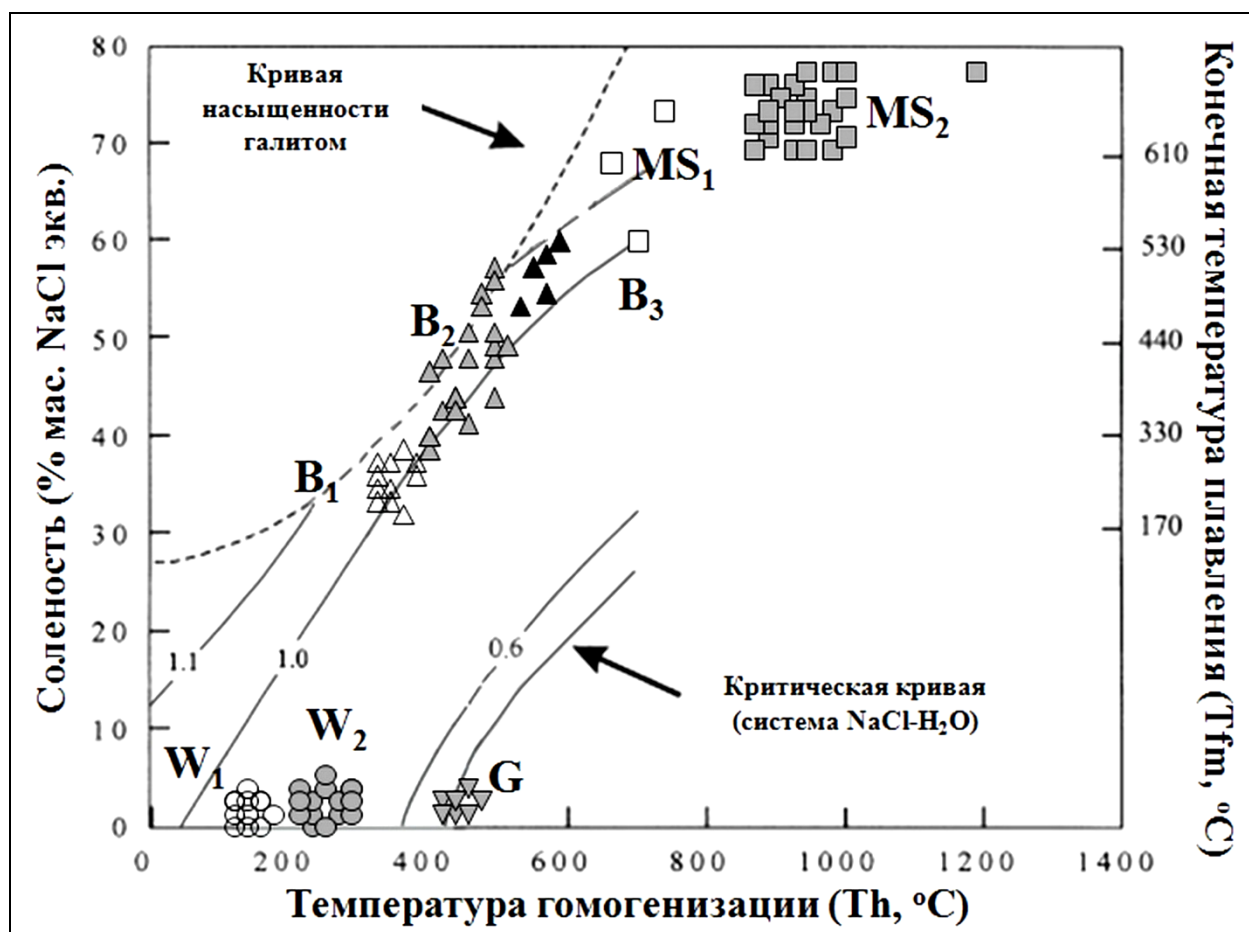


Рис. 4.8. Эволюция температуры гомогенизации включений и солёности.

Сложность определения концентрации солей (солёности) для многофазных включений подтипов B₂ и B₃ заключается в том, что NaCl-эквиваленты не в состоянии служить показателем реальной системы. Но так как во включениях присутствуют вместе галит, сильвин и хлориды железа, для оценки использовалась система NaCl-KCl-H₂O (Roedder, 1984). Для включений B₁ подтипа принята концентрация солей в пределах 27–37 мас.% NaCl экв., для B₂ подтипа 35–58 мас.% NaCl экв., а для B₃ подтипа 53–60 мас.% NaCl экв. (что означает в действительности NaCl-KCl-FeCl эквивалент).

Включения G («gas rich») типа – преимущественно сложены газовой фазой, низко солёные и низкоплотные. Газовая фаза в таких включениях занимает более 80% от объема вакуоли, а водная фаза образует тонкий ободок вокруг пузырька. Размер этих включений колеблется от первых до 10 мкм. Часто такие включения пространственно тесно связаны с включениями B типа. В образце из кварц-серицит-кальцит-сульфидной жилы (образец MD43-327.4) значительно преобладают газовые G и включения B₁ подтипа. Тем не менее, газовые включения установлены во всех исследуемых образцах

(часто по зонам роста кристаллов кварца, реже в виде скоплений в центральных частях кристаллов).

Гомогенизация включений G типа происходит в газовую фазу в диапазоне температур от 430 до 466°C. Температуры гомогенизации установлены только по двум группам из девяти газовых включений, так как из-за мелкого размера и недостаточного увеличения, часто гомогенизация не наблюдалась (можно предполагать, что диапазон температур, при которых происходил захват газовых включений значительно выше). Так работе Соловьева С.Г. (Soloviev et al., 2019) отмечаются газовые флюидные включения с размерами до 30 мкм из кварц-серицит-сульфидных прожилков в филлизитах. Гомогенизация таких включений происходит также в газовую фазу, но в интервале более низких температур от 250 до 380°C.

Во время криометрических исследований при охлаждении включений типа G не наблюдалось изменений ни в размере газового пузырька, ни в его морфологии, а вследствие малого размера включений и незначительного количества жидкой фазы оценить температуру эвтектики не представлялось возможным. Тем не менее, для двух включений температуры плавления льда были измерены (около -2.5°C и менее) и соответствуют < 4 мас.% NaCl экв.

Включения W («water rich») типа – преимущественно жидкие. Их легко отличить от включений В типа по значительно меньшему объему газового пузырька при комнатной температуре и отсутствию каких-либо дочерних минералов или же их присутствию в незначительных количествах. Они всегда гомогенизируют в жидкость при более низкой температуре, чем включения В типа – от 220 до 305°C для включений подтипа W₂ и между 100 и 196°C для включений подтипа W₁. Концентрация солей во включениях тип W₂ не превышает 6 мас.% NaCl экв., а для W₁ – 4 мас.% NaCl экв..

Как правило, это включения W₁ неправильной формы, выстраивающиеся вдоль микротрещин, также они имеют крупные размеры (до 100 мкм). Судя по их морфологии и распределению, они, безусловно, являются вторичными. Иногда в них присутствует минеральная фаза – прозрачный белый сульфат, который растворяется при температурах около 100–150°C.

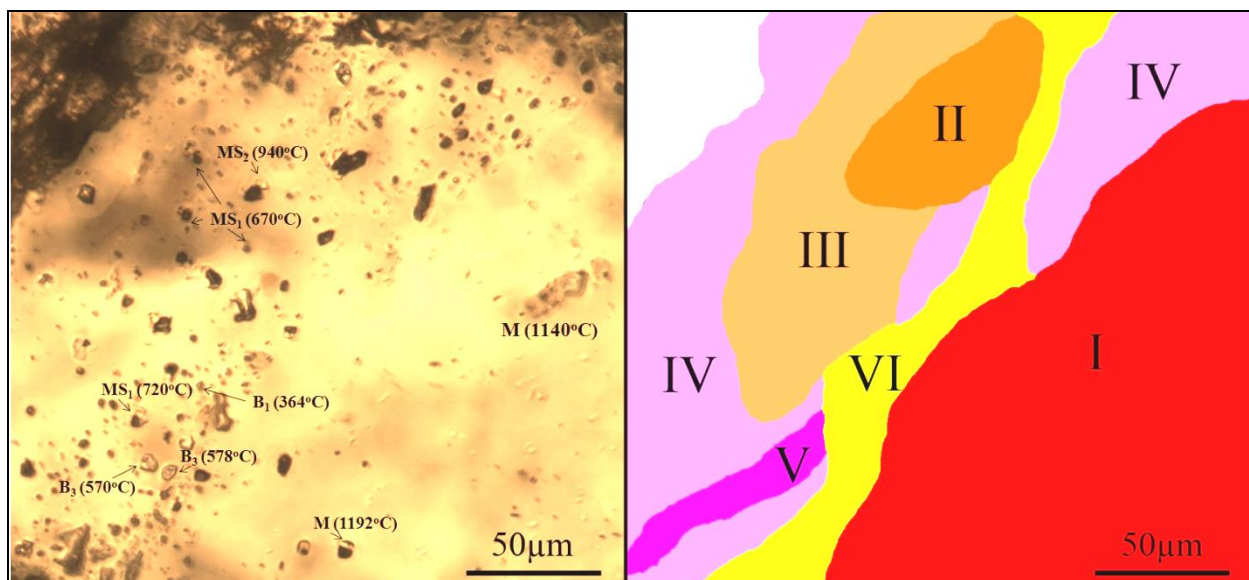


Рис. 4.9. Включения М, MS, В и G типов в халькопирит-пирит-кварцевом прожилке (слева) и предполагаемая последовательность роста кварца (справа), образец MD41-446.

В кварце каждого из исследуемых образцов Центрального участка установлено присутствие всех описываемых типов флюидных включений, в разной степени распространенности (рис. 4.9). Присутствие магматических включений обусловлено локализацией руд участка непосредственно в штоке диоритовых порфиров, что способствовало захвату магматического кварца (рис. 4.9 I) при росте прожилков или формировании кварцитов. Обилие чрезвычайно концентрированных (гипер-солёных) включений (рис. 4.9 II, III), вероятно, связано с непосредственной близостью к магматическому источнику. Это подтверждается установленным кварц-халькопирит-борнитовым ядром в осевой части Центрального участка на глубинах от 630 м, а также широким распространением на площади участка интенсивно проявленных высокотемпературных кварц-биотит-магнетитовых метасоматитов. Наибольшим распространением в кварц-сульфидных прожилках пользуются включения В и G типов. Исходя из изучения их состава, температур захвата, распределения и распространенности в различных типах прожилков, можно предполагать, что эти флюидные включения сингенетичны основному этапу формирования руд месторождения (рис. 4.9 IV, V). Минералого-геохимические особенности руд, а также присутствие во всех исследуемых образцах флюидных включений с широким диапазоном температур захвата свидетельствуют о наложении эпитермальной (более низкотемпературной) минерализации и вторичных изменений (рис. 4.9 V).

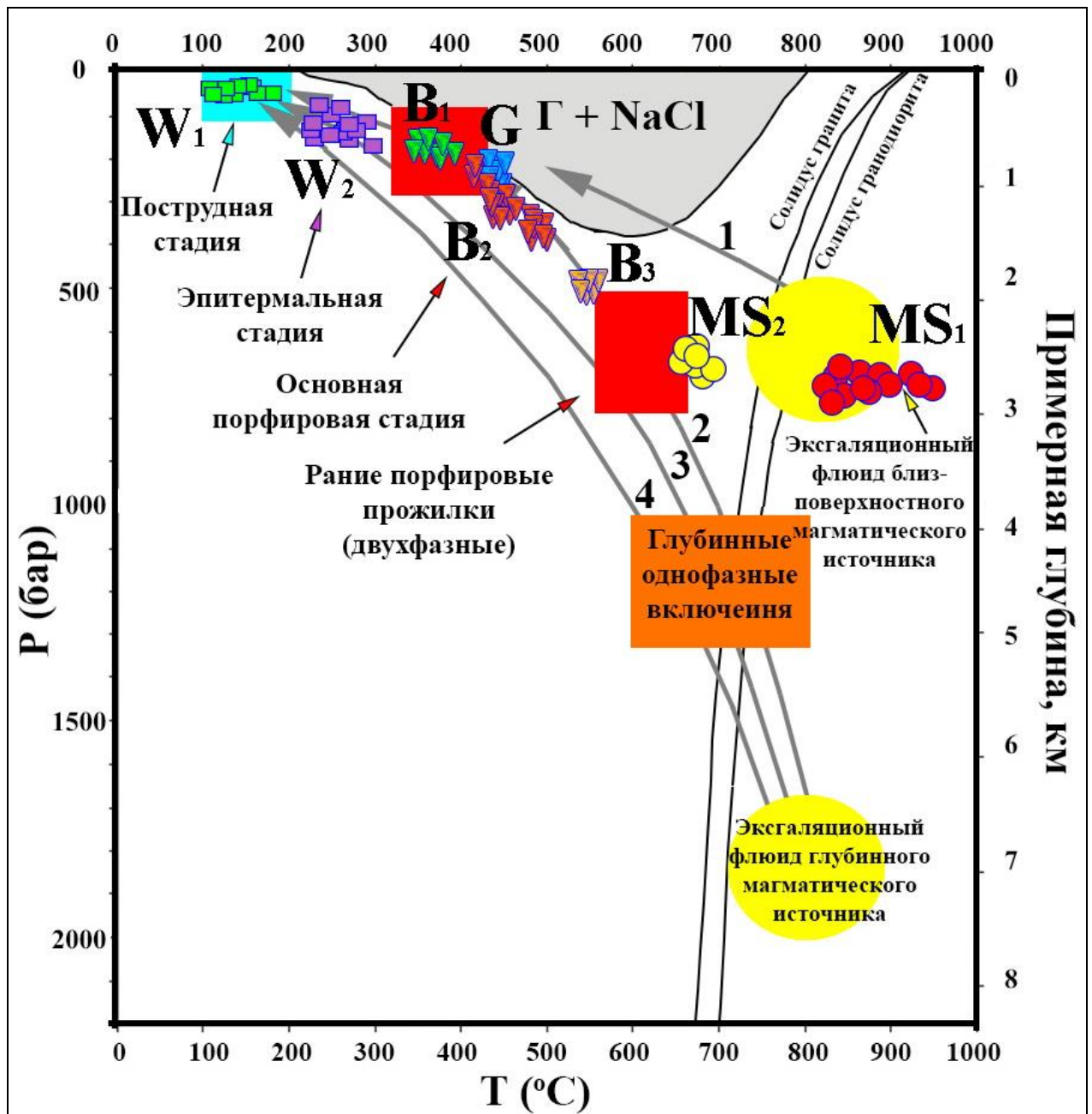


Рис. 4.10. Флюидные включения Малмыжского месторождения на фазовой диаграмме H_2O - NaCl с давлениями (глубинами) и температурами (поля по Richards, 2011). Пути движения флюида: 1. кипение близповерхностного высокотемпературного магматического источника ($\Gamma + \text{NaCl}$); 2. типичные для порфировой минерализации; 3. сокращенный с незначительными конденсациями рассола (Heinrich et al., 2004); 4. глубинный сокращенный путь (Hedenquist et al., 1998).

Большинство порфировых месторождений и их глубинных магматических источников заложены на глубине от 1 до 6 км (Seedorff et al., 2005). Дегазация магмы на таких глубинах, как правило, формирует несмешивающиеся рассолы и отдельную газовую составляющую (Henley, McNabb, 1978; Nash, 1976). Тем не менее, вероятно, источник основной части флюида и металлов порфировых месторождений – магмы батолитовых комплексов больших объемов в средних и верхних частях коры на более

глубоких уровнях (Bodnar, 1995; Candela, Piccoli, 2005; Cloos, 2001; Damon, 1986; John, 1991; Richards, 2003; Shinohara, Hedenquist, 1997). В таких условиях, на глубинах около 5–10 км флюиды отделяются в сверхкритическом состоянии. Так как такие глубинные сверхкритические флюиды поднимаются в близповерхностные зоны – купольные структуры над гипотетическим основным батолитом (рис. 4.10).

При дегазации близповерхностного магматического источника отделяется флюид в условиях давлений и температур, характерных для формирования несмешиваемых преимущественно газовых включений и включений с очень высокими концентрациями солей (Richards, 2011), такими как MS_2 подтип (рис. 4.10, путь 1).

Хаенрик (Heinrich et al., 2004) предложил краткий путь пересечение линии на диаграмме фазового равновесия, отделяющей область устойчивого состояния твердого раствора от области его распада (сольвус) при высоких давлениях и температурах (рис. 4.10, путь 3). Это один из наиболее важных путей, для отделения хлоридных комплексов (транспортирующих такие элементы как железо) от газов в рассоле конденсата, оставляя бисульфидные лиганды с медью и золотом в остаточной газовой фазе и транспортировки их в близповерхностные уровни. Хаенрик (Heinrich et al., 2004) утверждает, что этап конденсации железа в рассолах является существенным для удержания золота и меди в газовой фазе, так как иначе железо будет иметь тенденцию выпадать в осадок в виде Cu-Fe-сульфидных минералов, вызывая совместное осаждение с золотом на большей глубине. Такой механизм описывает возможный механизм формирования золото-медно-порфировых месторождений (рис. 4.10, путь 3).

Более «нормальный» или ранний путь 2 описывает подъем флюида более или менее энтальпически или квазиadiaбатически вдоль крутого P-T-градиента (Hemley, Hunt, 1992; Henley, Hughes, 2000; Wood, Spera, 1984). Такой путь прохождения флюида может соответствовать широко распространенным и интенсивным кислотным вторичным изменениям. На рисунке 4.10 флюидные включения типов В и G попадают в области подъема флюида по характерному для типичной порфировой минерализации пути (рис. 4.10, путь 2; Richards, 2011).

Вероятно, включения подтипа MS_1 соответствуют флюиду глубинного магматического источника и попадают в поле характерное для ранних порфировых прожилков (Richards, 2011). Включения типа В и G, сингенетичные основной стадии формирования руд месторождения, а также поздние разбавленные метеорным флюидом

включения W типа, вероятно, представляют собой смешение флюида дегазирующего глубинного и близповерхностного магматических источников.

Таким образом, в жильном кварце золото-медно-порфирового месторождения Малмыжское выявлено пять типов включений (рис. 4.11): М (магматические, расплавные), MS (многофазные преимущественно состоящие из минеральных агрегатов и небольшого количества флюида), В (рассолы), G (преимущественно газовые) и W (преимущественно водные).

Включения MS, содержащие ряд твердых при комнатной температуре веществ, а также небольшую водную фазу (вероятно, это система $\text{NaCl-KCl-}((\text{Fe,Ca,Mg},\pm\text{Cu})\text{Cl}\pm\text{S})\text{-H}_2\text{O}\pm\text{AlO}$), при средней концентрации солей 70 мас. % NaCl экв., гомогенизируются при магматических температурах более 850°C и, безусловно, являются первичными. Такие включения представляют собой первый эксгаляционный флюид, который отделялся от магмы на глубине. Их высокие температуры гомогенизации сопоставимы с температурами кристаллизации порообразующих минералов, что может указывать на захват растущими кристаллами кварца несмешивающейся смеси силикатного расплава и сильно засоленных жидкостей отделившихся от магмы в виде MS включений.

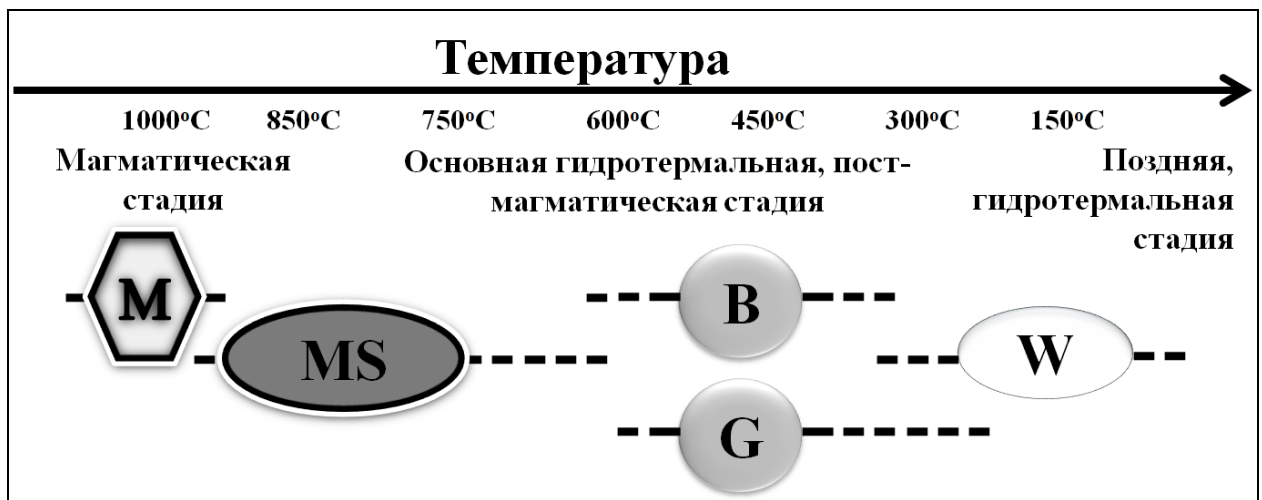


Рис. 4.11. Эволюция флюида месторождения Малмыжское.

Участие флюидов и летучих компонентов в системе расплав-флюид особенно важно, так как в их присутствии происходит более глубокая дифференциация магм, а, следовательно, и концентрация флюидом рудных компонентов. Формирование Малмыжского месторождения происходило при высоких содержаниях в первичном флюиде системы HCl и SO_2 , отвечающих за перенос рудных элементов из расплава, кислотное выщелачивание и отложение. Возможно, это определяет связь медно-порфировых месторождений с вулканизмом надсубдукционных обстановок, для

которого характерны высокие концентрации хлора. При разделении флюида происходит осаждение рудных компонентов, вызванное понижением их растворимости во флюидной фазе при остывании и декомпрессии (Sillitoe, 2010), а также реакцией диспропорционирования SO_2 в водном флюиде (Landtwing et al., 2005). В то же время, растворимость меди в хлоридных растворах резко падает при температуре, близкой к 400°C , соответствующей температуре захвата включений типа В и G (Landtwing et al., 2005).

Изучение флюидных включений в кварце прожилков и кварцитов показывает, что месторождение начинает формироваться из расплава, сосуществующего с водяным паром – включения типа MS_2 . Для образования такого флюида требовался магматический источник диоритового состава, богатый железом и хлороводородом, заложенный на малой (< 3 км) глубине, дегазирующий и выделяющий гиперминерализованную жидкость и пар при высокой ($\sim 800\text{--}900^\circ\text{C}$) температуре. При охлаждении до температур около $600\text{--}700^\circ\text{C}$, создаются условия для открытия первых трещин, чему, вероятно, соответствуют включения типа MS_1 . При дальнейшем охлаждении в постмагматической гидротермальной обстановке, на глубине 1–2 км и при температурах от 580 до 330°C происходит захват включений типа В и G, сингенетичных основной стадии формирования руд месторождения. Слабоминерализованные преимущественно жидкие включения типа W захватываются при температурах менее 305°C и соответствуют завершающей стадии притока флюида в систему.

Третье защищаемое положение

Начало формирования месторождения с появлением ранних кварцевых прожилков происходило при температурах от 730 до 670°C на глубине 2.5–3 км. Золото-медно-порфировые руды формировались в постмагматической гидротермальной обстановке в диапазоне температур от 580 до 330°C на глубине 1–2 км.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы получены новые данные о минералогическо-геохимических и генетических особенностях формирования руд Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения. Установлен возраст формирования интрузивных порфировых пород диорит-гранодиоритового состава и околорудных метасоматитов с использованием изотопно-геохимических методов исследования. Проведено изучение минерального состава руд, выделены типоморфные особенности рудных минералов, установлена последовательность рудообразования на месторождении. На основе современных термобарогеохимических методов исследования флюидных включений в кварце обоснованы физико-химические параметры формирования месторождения.

Результаты U-Pb датирования по цирконам и $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ по калиевому полевоому шпату подтверждают, что участки Долина и Свобода Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения близки по возрасту формирования. Внедрение рудоносных интрузивных тел происходило в интервалах от 99 ± 2 (для интрузивных пород первой фазы) и до 96 ± 2 млн лет (для интрузивных пород второй фазы). Эти результаты указывают на синхронность внедрения рудогенерирующих штоков кварцевых диоритовых порфиритов в период формирования складчатой системы Сихотэ-Алиня (Khanchuk et al., 2016).

На месторождении выделены парагенезисы минералов, соответствующих различным отрезкам формирования золото-медно-порфировых руд и гидротермально-метасоматических изменений. Выделены три последовательные стадии рудообразования. Наиболее ранняя стадия характеризуется окварцеванием и калиевым метасоматозом с отложением халькопирит-магнетит-пиритовой минерализации. При дальнейшем развитии порфировой системы происходило формирование кварц-серицит-хлоритовых метасоматитов с отложением основных пирит-халькопиритовых руд. Завершающая стадия рудообразования связана с развитием кварц-серицитовых метасоматитов и накоплением сульфосолей, теллуридов и селенидов, а также поздних генераций пирита, халькопирита, борнита и халькозина. Благороднометальная минерализация, отлагавшаяся на завершающей стадии минералообразования, наряду с теллуридами и селенидами представляет собой наложение эпитермального этапа на сформированные ранее порфировые пирит-халькопиритовые руды.

Впервые в рудах месторождения установлены и охарактеризованы МПГ и минералы редкоземельных элементов. Установлено, что происходило перераспределение РЗЭ с формированием новых генераций редкоземельных минералов в зонах с более поздними вторичными изменениями.

Исследования флюидных включений в кварце позволили проследить эволюцию рудообразующих флюидов от раннего магматического отрезка до завершающего притока слабоминерализованного флюида в систему. Установлено, что формирование месторождения началось при температурах от 730 до 670°C на глубине 2.5–3 км с появления ранних кварцевых прожилков. Золото-медно-порфировые руды формировались в постмагматической гидротермальной обстановке в диапазоне температур от 580 до 330°C на глубине 1–2 км.

Результаты исследования позволили получить пригодные для технологов детальные минералого-геохимические характеристики и выявить основные закономерности формирования руд на одном из крупных месторождений золото-медно-порфирового типа на территории России.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:

1. Буханова Д.С., Плечов П.Ю. Условия формирования Au-Cu-порфирового месторождения Малмыжское, Хабаровский край (по данным исследования флюидных включений). Вестник КРАУНЦ: Науки о Земле. 34. №2. 2017. С. 61–71.
2. Буханова Д.С., Чубаров В.М. Редкоземельные минералы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения (Хабаровский край) // Записки РМО. 148. № 1. 2019. С. 54–64.
3. Трушин С.И., Кириллов В.Е., Буханова Д.С., Чубаров В.М. Минералогические особенности золотых руд Албазинского и Ульбанского рудных районов (Хабаровский край). Региональная геология и металлогения. 2019. №78. С. 91–97.
4. Буханова Д.С., Кутырев А.В., Сидоров Е.Г., Чубаров В.М. Первая находка минералов платиновой группы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения, Хабаровский край, Россия // Записки РМО. 149. № 2. 2020. Т. 149. № 2. С. 12-21.

Тезисы докладов на конференциях и совещаниях:

1. Буханова Д.С. Типоморфные характеристики меднопорфирового оруденения // Материалы X региональной молодежной научной конференции «Исследования в области наук о Земле». Петропавловск-Камчатский. 2012. С. 5–18.
2. Буханова Д.С. Вторичные изменения вмещающих пород медно-порфирового месторождения Малмыж, Дальний Восток России // Материалы XII региональной молодежной научной конференции "Природная среда Камчатки". 2013. С. 15–28.
3. Буханова Д.С. Высокотемпературные газово-жидкие включения в жильном кварце медно-порфирового месторождения Малмыж, Дальний Восток России // Материалы XIII региональной молодежной научной конференции «Природная среда Камчатки». ИВиС ДВО РАН. 2014. С. 69– 80.
4. Bukhanova D.S., Plechov P.Yu. High-temperature fluid inclusions from quartz veinlets at the Malmyzh porphyry copper–gold deposit, Far East of Russia // Proceedings of the Society of Economic Geologists 2014 conference: Building Exploration Capability for the 21st Century conference, USA, 2014 (online publication).

5. **Буханова Д.С.** Малмыжское Au-Cu-порфировое месторождение (Хабаровский край): условия формирования Центрального участка по данным исследования флюидных включений // Материалы XIII региональной молодежной научной конференции «Исследования в области наук о Земле». ИВиС ДВО РАН. 2015. С. 4–16.
6. **Буханова Д.С.** Особенности формирования Au-Cu-порфирового месторождения Малмыж (по данным исследования флюидных включений) // Материалы конференции «Новое в познании процессов рудообразования». ИГЕМ РАН. Москва. 2015. С. 45–48.
7. **Буханова Д.С.** Минералогические особенности руд золото-меднопорфирового месторождения Малмыжское, Нижнее Приамурье // Материалы III Всероссийской конференции «Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит», Владивосток. 2016. С. 281–284.
8. **Bukhanova D.S., Chubarov V.M.** REE Mineralogy of the Malmyzh Cu-Au porphyry deposit, Russian Far East // Abstracts of International conference "Moscow International School of Earth Sciences - 2016", Editor-in-chief L.N. Kogarko. M: GEOKHI RAS. 2016. P. 37–38.
9. **Буханова Д.С.** Минералогические особенности руд Au-Cu-порфирового месторождения Малмыжское, Нижнее Приамурье. Материалы Юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО». СПб. Т.2. 2017. С. 193–194.
10. **D.S. Bukhanova, V.M. Chubarov** Mineralogy and ore formation conditions of the Malmyzh copper-gold porphyry deposit, Far East of Russia // Proceedings of the International conference SEG 2017 «Ore Deposits of Asia: China and Beyond». 2017. P. 149.
11. Sidorov E.G., **Bukhanova D.S., Ignatiev E.K.** Porphyry Cu-Au-Mo potential of the Kamchatka Peninsula, Far East of Russia // Proceedings of the International conference SEG 2017 «Ore Deposits of Asia: China and Beyond». 2017. P. 140.
12. **Буханова Д.С. Чубаров В.М.** Сульфосоли в рудах Малмыжского Cu-Au порфирового месторождения, Хабаровский край // Материалы I Всероссийской конференции по петрологии и геохимии зон перехода «океан-континент» «Волынцовские чтения». 2018. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. С. 71–72.
13. **Bukhanova D.S., Collins G.** Zircon U–Pb and Molybdenite Re–Os Ages of the Malmyzh Porphyry Cu-Au Deposit, Far East of Russia // Proceedings of the International conference SEG 2018: Metals, Minerals, and Society (online publication).

14. **Буханова Д.С.** Теллуриды в рудах Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения, Нижнее Приамурье // Материалы IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле. Новосибирск. 2018. С. 90–93.
15. **Буханова Д.С.** Первые данные о возрасте Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения, Хабаровский край // Материалы конференции «Новое в познании процессов рудообразования», ИГЕМ РАН, Москва. 2018. С. 81–82.
16. **Буханова Д.С., Ханин Д.А., Зайцева М.В., Карпова С.В.** Стабильные изотопы меди в халькопирите порфировых месторождений, на примере Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения (Хабаровский край) // Материалы конференции «Новое в познании процессов рудообразования», ИГЕМ РАН, Москва. 2018. С. 83–85.
17. **Bukhanova D.S.** Metal-Carrier Accessory Minerals Associated with Malmyzh Cu-Au Porphyry Ores, Far East of Russia // Proceedings of the Society of Economic Geologists 2019 conference: South American Metallogeny: Sierra to Craton. Chile. 2019. (online publication)
18. **Буханова Д.С.** Первые данные о минералах ЭПГ в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения // Материалы конференции «Новое в познании процессов рудообразования». ИГЕМ РАН. Москва. 2019. С. 79–80.

ЛИТЕРАТУРА

Опубликованная

Авченко О.В., Вах А.С., Чудненко К.В., Шарова О.И. Физико-химические условия образования Al-F сфена в рудно-метасоматических породах Березитового месторождения // Геохимия. 2012. № 5. С. 453–469.

Алексеев В.И., Марин Ю.Б., Гембицкая И.М. Алланит-(Y) в ареалах онгонитового магматизма Дальнего Востока: аномальный состав, изоморфизм и индикаторное значение // Записки РМО. 2012. № 5. С. 1–16.

Анерт Э.Э. Богатства недр Дальнего Востока. Хабаровск: АО "Книжное дело". 1928. 913 с.

Антипин В.С., Макрыгина В.А. Геохимия эндогенных процессов. Часть II. Геохимия процессов метаморфизма и метасоматоза: Учебное пособие. Иркутск: Изд-во ИГУ. 2006. 294 с.

Буханова Д.С. Вторичные изменения вмещающих пород медно-порфирового месторождения Малмыж, Дальний Восток России // Материалы XII региональной молодежной научной конференции «Природная среда Камчатки». 2013. С. 15–28.

Буханова Д.С. Высокотемпературные газово-жидкие включения в жильном кварце медно-порфирового месторождения Малмыж, Дальний Восток России // Материалы XIII региональной молодежной научной конференции «Природная среда Камчатки». ИВиС ДВО РАН. 2014. С. 69–80.

Буханова Д.С. Первые данные о возрасте Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения, Хабаровский край // Материалы конференции «Новое в познании процессов рудообразования». ИГЕМ РАН. Москва. 2018. С. 81–82.

Буханова Д.С. Типоморфные характеристики меднопорфирового оруденения // Материалы X региональной молодежной научной конференции «Исследования в области наук о Земле». Петропавловск-Камчатский. 2012. С. 5–18.

Буханова Д.С., Плечов П.Ю. Условия формирования Au-Cu-порфирового месторождения Малмыжское, Хабаровский край (по данным исследования флюидных включений). Вестник КРАУНЦ: Науки о Земле. Т. 34. № 2. 2017. С. 61–71.

Буханова Д.С., Кутырев А.В., Сидоров Е.Г., Чубаров В.М. Первая находка минералов платиновой группы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового

месторождения, Хабаровский край, Россия // Записки РМО. 149. № 2. 2020. Т. 149. № 2. С. 12-21.

Буханова Д.С., Чубаров В.М. Редкоземельные минералы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения (Хабаровский край) // Записки РМО. 148. № 1. 2019. С. 54–64.

Васькин А.Ф., Дымович В.А., Атрашенко А.Ф., Григорьев В.Б., Зелепугин В.Н., Опалихина Е.С., Шаров Л.А., Леонтьева Л.Ю. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист М-53 – Хабаровск. Объяснительная записка. СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ. 2009. 376 с.

Власов Г.М. О принципах выделения магматогенно-рудных систем // Магматогенно-рудные системы. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. 1979. С. 3–10.

Власов К.А. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редкоземельных элементов. Т. 2. Минералогия редкоземельных элементов. Наука. 1964. 830 с.

Волков А.В., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Егоров В.Н., Шаповалов В.П., Прокофьев В.Ю., Колова Е.А. Закономерности размещения и условия образования Си-Ау-порфировых месторождений Северо-Востока России. // Геология рудн. месторождений 2006. Т.48. №6. С. 512–539.

Габлина И.Ф. Сульфиды меди и меди-железа как индикаторы условий образования и преобразования руд // Межд. науч. конф. Федоровская сессия. СПб. 2008. С. 32–34.

Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. Особенности их химического состава, синтез, классификация, ред. В.С. Соболева. М: Недра. 1972. 303 стр.

Голозубов В.В., Симаненко В.П., Малиновский А.И. О выявлении обстановок скольжения литосферных плит в структурах орогенных поясов // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит». Владивосток: Изд-во ДВГИ ДВО РАН. 2011. С. 25–27.

Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Щекина Т.П., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир. 2000. 415 с.

Дьяконов В.В. Фанерозойские палеовулканические сооружения и рудная минерализация медно-молибден-порфирового типа // Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.г.-м.н. Москва. 2011

Звездов В.С., Мигачёв И.Ф., Минина О.В. Морфологические типы медно-порфировых штокверков и обстановки их формирования // Руды и металлы. 2018. №. 4. С. 37–52.

Иванов В.В., Кононов В.В., Игнатьев Е.К. Минералого-геохимические особенности рудной минерализации в метасоматитах золотомедного рудного поля Малмыж (Нижнее Приамурье) // Материалы Всероссийской конференции: VIII Косыгинские чтения "Тектоника, глубинное строение и минерагения Востока Азии. 2013. С. 258–261.

Коваленкер В.А., Мызников И.К., Кочетков, А.Я., Наумов В.Б. Платиноносное золото-сульфидное оруденение Рябинового щелочного массива (Центральный Алдан, Россия) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. №. 4. С. 345–356.

Коваленкер В.А., Сафонов Ю.Г., Наумов В.Б. Русинов В.Л. Эпитермальное золото-теллуридное месторождения Кочбулак (Республика Узбекистан). Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39. № 2. С. 127–152.

Коваленкер В.А., Тронева Н.В., Доброниченко В.В. Особенности состава главных рудообразующих минералов трубообразных рудных тел Кочбулакского месторождения // Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов. М.: Наука, 1980. С. 140–164.

Коваль П.В., Прокофьев В.Ю. Т-Р условия кристаллизации гранитоидов Монголо-Охотской зоны по данным исследования расплавных и флюидных включений // Петрология. 1998. Т. 6. № 5. С. 497–511.

Кривцов А.И., Звездов В.С., Мигачев И.Ф., Минина О.В. Меднопорфировые месторождения. М: ЦНИГРИ. 2001. 232 с.

Кривцов А.И., Мигачев И.Ф., Попов В.С. Медно-порфировые месторождения мира. М.: Недра. 1986. 235 с.

Кривцов А.И. Геологические основы прогнозирования и поисков медно-порфировых месторождений. М.: Недра. 1983. 256 с.

Кужугет Р.В., Хертек А.К., Лебедев В.И., Забелин В.И. Особенности состава самородного золота в рудных ассоциациях Ак-Сугского золотомедно-молибден-

порфирового месторождения, Восточная Тува // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. 2015. №. 2. С. 63–74.

Kuzhuget R.V., Khertek A.K., Lebedev V.I., Zabelin V.I. Composition of native gold in ore associations of the Ak-Sugskoye gold-copper-molybdenum porphyry deposit, Eastern Tuva. *Geology and mineral resources of Siberia*. **2015**. N 2. P. 63-74. (In Russian)

Лопатин И.А. Дневник Туруханской экспедиции 1866 года // Записки Императорского Русского Геогр. О-ва. СПб.. 1897. Т. 28. № 2. С. 1–191.

Маак Р.К. Путешествие на Амур, совершенное по распоряжению Сибирского отдела Императорского русского географического общества в 1855 г.: ист. отчет // Издание члена-соребнователя Сибирского отдела С.Ф. Соловьева. Репринтное издание 1859 г. СПб.: Альфарет. 2007. 260 с.

Мигачёв И.Ф. Основные геолого-структурные обстановки проявления медно-порфировых месторождений в рудных районах // Отечественная геология. 2017. №. 6. С. 25–30.

Мозгова Н.Н., Цепин А.И. Блеклые руды (особенности химического состава и свойств). М.: Наука, 1983. 279 с.

Некрасова А.Н., Сандомирская С.М. Химический состав высокосеребристых блеклых руд из вулканогенных золото-серебряных месторождений // Труды ЦНИГРИ. 1979. №. 142. С. 19–22.

Николаев Ю.Н., Бакшеев И.А., Прокофьев В.Ю., Нагорная Е.В., Марущенко Л.И., Сидорина Ю.Н., Калько И.А. Au–Ag минерализация порфирово-эпитермальных систем Баимской зоны (Западная Чукотка, Россия). Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58. №. 4. С. 319–345.

Онихимовский В.В. Полезные ископаемые Хабаровского края. Хабаровск: Комитет по геологии и использованию недр РФ. Приамурское Географическое общество. 1996. 456 с.

Орлова А.В. Палеомагматические построения и анализ блоковых структур. Москва: «Недра». 1968.

Павлова И.Г. Медно-порфировые месторождения: Закономерности размещения и критерии прогнозирования. Л: Недра. 1978. 275 стр.

Перевозникова Е.В., Мирошниченко Н.В. Таусонит и фтор-глиноземистый титанит в метаморфизованных металлоносных осадках триасовой кремнистой формации Сихотэ-Алиня // Тихоокеанская геология. 2009. Т. 28. № 3. С. 101–105.

Перетяжко И.С., Савина Е.А. Флюидно-магматические процессы при образовании пород массива онгонитов Ары-булак (Восточное Забайкалье) // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 10. С. 1423–1442.

Петров О.В., Киселев Е.А., Морозов А.Ф., Шпикерман В.И., Зубова Т.Н., Шатов В.В., Змиевский Ю.П. Государственное геологическое картографирование – эффективный путь к открытию месторождений-лидеров // Региональная геология и металлогения. 2015. № 64. С. 5–10.

Петров О.В., Ханчук А.И., Иванов В.В., Киселёв Е.А., Шатов В.В., Змиевский Ю.П., Молчанов А.В., Терехов А.В., Сергеев С.А. U-Pb SIMS геохронология рудоносных магматических пород золото-медно-порфировых проявлений Малмыжского и Понийского рудных полей (Нижнее Приамурье) // Региональная геология и металлогения. 2020. № 83. С. 41–56.

Плечов П.Ю., Некрылов Н.А., Бланди Д. Сравнение одно- и двустадийной моделей формирования медно-порфировых месторождений // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2017. №. 4. С. 31–38.

Плотинская О.Ю., Грабежеев А.И., Зелтманн Р. Состав блеклых руд как элемент зональности порфирово-эпитермальной системы (на примере рудопроявления Биксизак, Ю. Урал) // Геология рудных месторождений. 2015. Т. 57. №. 1. С. 48–70.

Попов В.С. Геология и генезис медно- и молибден-порфировых месторождений. Москва: Наука. 1977. 203 стр.

Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Игнатенко К.И. Зональность Зырянского колчеданно-полиметаллического месторождения по данным исследования минералов переменного состава и флюидных включений // Геология руд. месторождений. 1988. Т. 31. № 6. С. 91–99.

Савко К.А., Кориш Е.Х., Пилюгин С.М. Метаморфические реакции образования REE-минералов в углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры, Воронежский кристаллический массив // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2009. № 2. С. 93–109.

Сахно В.Г., Коваленко С.В., Аленичева А.А. Монцонитоидный магматизм медно-порфирового оруденения месторождения Лазурное: геохронология по результатам U-Pb

и К-Аг датирования и особенности генезиса рудоносных магм по данным изотопно-геохимических исследований (Приморье, Россия) // Докл. РАН. 2011. Т. 438. № 1. С. 82–90.

Сидоров Е.Г., Игнатьев Е.К., Чубаров В.М. Первая находка минералов платиновой группы в рудах медно-порфирового месторождения Кирганик (Камчатка) // Доклады Академии наук. 2017. Т. 475. № 4. С. 435–438.

Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. Москва: Недра. 1982. 668 стр.

Спиридонов Э.М. Типоморфные особенности блеклых руд некоторых плутоногенных, вулканогенных, телетермальных месторождений золота // Геология рудных месторождений. 1987. Т. 29. С. 83–92.

Спиридонов Э.М., Игнатов А.П., Шубина Е.П. Эволюция блеклых руд вулканогенного месторождения Озерновское (Камчатка) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 9. С. 82–94.

Старостин В.И., Игнатов П.А. Геология полезных ископаемых: учебник. МГУ. 1997. 304 с.

Стрелецкая М.В., Киселева Д.В., Зайцева М.В., Белогуб Е.В. Изотопный анализ меди в медьсодержащих сульфидах с использованием мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Металлогения древних и современных океанов. Миасс. 2018. № 24. С. 261–265.

Травин А.В., Юдин Д.С., Владимиров А.Г., Хромых С.В., Волкова Н.И., Мехоношин А.С., Колотилина Т.Б. Термохронология Чернорудской гранулитовой зоны (Ольхонский регион, Западное Прибайкалье) // Геохимия. 2009. № 11. С. 1181–1199.

Трушин С.И., Кириллов В.Е., Буханова Д.С., Чубаров В.М. Минералогические особенности золотых руд Албазинского и Ульбанского рудных районов (Хабаровский край) // Региональная геология и металлогения. 2019. № 78. С. 91–97.

Филимонова Л.Е. Первая находка меренскита в рудах медно-порфировых месторождений // Доклады Академии наук СССР. Наука. 1984. Т. 279. С. 200.

Филимонова Л.Е., Терехович С.Л. Платина и палладий в породах и минеральных ассоциациях месторождения Бошекуль // Ин-та геол. наук АН КазССР. 1971. № 31. С. 152–157.

Ханчук А.И., Голозубов В.В., Симаненко В.П., Малиновский А.И. Гигантские складки с крутопадающими шарнирами в структурах орогенных поясов (на примере Сихотэ-Алиня) // Доклады Академии наук. 2004. Т. 394. № 6. С. 791–795.

^a*Ханчук А.И., Гребенников А.В., Иванов В.В.* Альб-сеноманские окраинно-континентальный орогенный пояс и магматическая провинция Тихоокеанской Азии // Тихоокеанская геология. 2019. Т. 38. № 3. С. 4–29.

^b*Ханчук А.И., Иванов В.В., Игнатъев Е.К., Коваленко С.В., Семенова Д.В.* Альб-сеноманский гранитоидный магматизм и медный рудогенез Сихотэ-Алиня // Доклады Академии наук. 2019. Т. 488. № 3. С. 298–302.

Читалин А.Ф., Ефимов А.А., Воскресенский К.И., Игнатъев Е.К., Колесников А.Г. Малмыж – новая крупная золотомедно-порфировая система мирового класса на Сихотэ-Алине // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2013. № 3. С. 65–69.

Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А. Введение в топоминералогию Урала. Наука. 1986. 294 с.

Araya R.A., Bowles J.F.W., Simpson P.R. Relationships between composition and reflectance in the tennantite-tetrahedrite series of El Teniente ore deposit, Chile // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte. 1977. P. 467–482.

Arnold R.G. Pyrrhotite phase relations below $304 \pm 6^\circ\text{C}$ at <1 atom total pressure // Economic Geology. 1969. V. 64. P. 405–419.

Augé T., Petrunov R., Bailly L. On the origin of the PGE mineralization in the Elatsite porphyry Cu–Au deposit, Bulgaria: comparison with the Baula–Nuasahi complex, India, and other alkaline PGE-rich porphyries // The Canadian Mineralogist. 2005. V. 43. N. 4. P. 1355–1372.

Baksi A.K., Archibald D.A., Farrar E. Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards // Chem. Geol. 1996. V. 129. P. 307–324.

Banks N.A., Page N.J. Some observations that bear on the origin of porphyry copper deposits // United States Geol. Survey. 1977. N. 77–127. 14 p.

Beane R.E., Titley S.R. Porphyry copper deposits: Part II. Hydrothermal Alteration and Mineralization // Economic Geology, Skinner J.B. (ed.) 75th Anniversary Vol. 1981. P. 235–269.

Berger B.R., Ayuso R.A., Wynn J.C., Seal R.R. Preliminary model of porphyry copper deposits // USGS Open-File Report. 2008. N. 1321. 55 p.

Berzina A.N., Sotnikov V.I., Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G. First finding of merenskyite (Pd,Pt)Te₂ in porphyry Cu-Mo ores in Russia // *Russian Geology and Geophysics*. 2007. V. 48. N. 8. P. 656–658.

Blundy J., Mavrogenes J., Tattitch B., Sparks S., Gilmer A. Generation of porphyry copper deposits by gas-brine reaction in volcanic arcs // *Nature Geoscience*. 2015. V. 8. N. 3. P. 235–240.

Bogdanov K., Filipov A., Kehayov R. Au-Ag-Te-Se minerals in the Elatsite porphyry-copper deposit, Bulgaria. *Geochem. Mineral. Petrol.* 2005. V. 43. P. 13–19.

Bodnar R.J. Fluid-inclusion evidence for a magmatic source of metals in porphyry copper deposit. In Thompson, J.F.H., ed. *Magma, fluids, and ore deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course*. V. 23. 1995. P. 139–152.

Bodnar R.J. Use of fluid inclusions in mineral exploration: comparison of observed features with theoretical and experimental data on ore genesis // *Geological Survey Abstracts*. 1981. V. 13. N. 5. 412 p.

Bodnar R.J., Bean R.E. Temporal and spatial variations in hydrothermal fluid characteristics during vein filling in preore cover overlying deeply buried Porphyry Copper-type mineralization at Red Mountain Arizona // *Economic Geology*. 1980. V. 75. N. 6. P. 876–893.

Bodnar R.J., Lecumberri-Sanchez P., Moncada D., Steele-MacInnis M. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // *Treatise on Geochemistry*. Sec. Edn. 2014. V. 13. P. 119–142.

Bortnikov N.S., Genkin A.D., Troneva N.V. Tennantite Decomposition: Evidence from the Kedabek Copper Deposit, Azerbaijan // *Mineralogy and Petrology*. 1993. V. 47. P. 171–181.

Brimhall G.H Jr. Deep hypogene oxidation of porphyry copper potassium-silicate protore at Butte, Montana, a theoretical evaluation of the copper remobilization hypothesis // *Economic Geology*. 1980. V. 75. N. 3. P. 384–409.

Burnham C.W. Magmas and hydrothermal fluids. In H.L. Barnes (ed.) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits: 2nd Edition*. New York: John Wiley & Sons Interscience Publication. 1979. P. 71–136.

Campos E., Touret J.L.R., Nikogosian I., Delgado J. Overheated, Cu-bearing magmas in the Zaldívar porphyry-Cu deposit, Northern Chile. Geodynamic consequences // *Tectonophysics*. 2002. V. 345. N. 1–4. P. 229–251.

Candela P.A. Physics of aqueous phase evolution in plutonic environments // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. N. 7–8. P. 1081–1091.

Candela P.A., Holland H.D. A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems: the origin of porphyry-type ore deposits // *Economic Geology*. 1986. V. 81. N. 1. P. 1–19.

Candela P.A., Piccoli P.M. Magmatic processes in the development of porphyry-type ore systems // *Economic Geology*. One Hundred Anniversary Volume. 2005. P. 25–38.

Candela P.A., Piccoli P.M. Model ore-metal partitioning from melts into vapor and vapor/brine mixtures // *Magmas, Fluids, and Ore Deposits*. 1995. V. 23. P. 101–127.

Cabri L.J. New data on Phase Relations in the Cu-Fe-S System // *Economic Geology*. 1973. V. 68. N. 4. P. 443–454.

Catchpole H., Kouzmanov K., Fontbote L. Copper-excess stannoidite and tennantite-tetrahedrite as proxies for hydrothermal fluid evolution in a zoned Cordilleran base metal district, Morococha, central Peru // *The Canadian Mineralogist*. 2012. V. 50. N. 3. P. 719–743.

Cathles L.M. An analysis of the cooling of intrusives by groundwater convection which includes boiling // *Economic Geology*. 1977. V. 72. N. 5. P. 804–826.

Chapman R., Mileham, T. Allan M., Mortensen J. A distinctive Pd-Hg signature in detrital gold derived from alkalic Cu-Au porphyry systems // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 83. P. 84–102.

Cline J.S., Bodnar R.J. Can economic porphyry copper mineralization be generated by a typical Calc-Alkaline melt? // *Journal of Geophysical Research*. 1991. V. 96. N. B5. P. 8113–8126.

Cloos M. Bubbling magma chambers, cupolas, and porphyry copper deposits // *International Geology Review*. 2001. V. 43. N. 4. P. 285–311

Cooke D., Hollings P. Walshe J. Giant Porphyry Deposits: Characteristics, Distribution, and Tectonic Controls // *Economic Geology*. 2005. V. 100. N. 5. P. 801–818.

Corbett G.J., Leach T.M. Southwest Pacific Rim Gold-Copper systems: Structure, Alteration and Mineralization // *Special Publication N 6*. Society of Economic Geology. 1998. 237 p.

Cox D.P., Singer D.A. Mineral deposit models. Bulletin: US Geological Survey. 1986. V. 1693. 379 p.

Cox D.P., Singer D.A. Gold – distribution of gold in porphyry copper deposits: U.S.

Geological Survey Bulletin. 1992. V. 1877. P. 1–14.

Crespo J., Reich M., Barra F., Verdugo J., Martínez C. Critical Metal Particles in Copper Sulfides from the Supergiant Río Blanco Porphyry Cu-Mo Deposit, Chile // *Minerals*. 2018. V. 8. N. 11. P. 519.

Damon P.E. Batholith-volcano coupling in the metallogeny of porphyry copper deposits // *Geology and metallogeny of copper deposits*. Springer Berlin Heidelberg. 1986. P. 216–234.

Doe B.R., Zartman R.E. Plumbotectonics, the Phanerozoic. In Barnes H.L. (ed.) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*: 2nd edition. New York: John Wiley & Sons Interscience Publication. 1979. P. 22–70.

Driesner T., Heinrich C.A. The System $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. I. Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 degrees C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 X- NaCl // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2007. V.71. N. 20. P. 4902–4919.

Eastoe C.J. A fluid inclusion study of the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea // *Economic Geology*. 1978. V. 73. N. 5. P. 721–748.

Eastoe C.J. The physics and chemistry of the hydrothermal system in the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea // *Economic Geology*. 1982. V. 77. N. 1. P. 127–153.

Eastoe C.J., Eadington P.J. High-temperature fluid inclusions and the role of the biotite granodiorite in mineralization at the Panguna porphyry copper deposit, Bougainville, Papua New Guinea // *Economic Geology*. 1986. V. 81. N. 2. P. 478–483.

Economou-Eliopoulos M. Platinum-group elements (PGE) in various geotectonic settings: opportunities and risks // *Hell. J. Geosc.* 2010. V. 45. P. 65–82.

Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G. Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper systems of Greece and their genetic significance // *Ore Geology Reviews*. 2000. V. 16. N. 1–2. P. 59–70.

Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D.G., Tsoupas G. On the diversity of the PGE content in chromitites hosted in ophiolites and in porphyry-Cu systems: Controlling factors // *Ore Geology Reviews*. 2017. V. 88. P. 156–173.

Eliopoulos D.G., Economou-Eliopoulos M. Platinum-group element and gold contents in the Skouries porphyry copper deposit, Chalkidiki Peninsula, northern Greece // *Economic Geology*. 1991. V. 86. P. 740–749.

Fischl P.S. Friday Creek, Minfile 092HSE033. BC Ministry of Mines and Natural Gas

and Responsibility for Housing. 2015.

Fleck R.J., Sutter J.F., Elliot D.H. Interpretation of discordant $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age-spectra of Mesozoic tholeiites from Antarctica // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1977. V. 41. P. 15–32.

Gammons C.H., Bloom M.S., Yu Y. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: I. Solubility of platinum and palladium sulfide minerals in $\text{NaCl} / \text{H}_2\text{SO}_4$ solutions at 300°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992. V. 56. N. 11. P. 3881–3894.

Garagan M.J. Textural and spatial relationship between platinum group elements and alteration assemblages in the Afton porphyry system, Kamloops, British Columbia. BSc Thesis St Mary's university, Halifax, Nova Scotia. 2014.

Gustafson L.B. Some major factors of porphyry copper genesis // *Economic Geology*. 1978. V. 73. N. 5. P. 600–607.

Gustafson L.B., Hunt J.P. The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile // *Economic Geology*. 1975. V. 70. P. 857–912.

Hackbarth C.J., Petersen U. A fractional crystallization model for the deposition of argentinian tetrahedrite // *Economic Geology*. 1984. V. 79. N. 3. P. 448–460.

Hanley J.J. The aqueous geochemistry of the platinum-group elements (PGE) in surficial, low-T hydrothermal and high-T magmatic-hydrothermal environments. Exploration for Platinum-group element deposits. 2005. V. 35. P. 35–56.

Hanley J.J., MacKenzie M. Incorporation of platinum-group elements and cobalt into subsidiary pyrite in alkalic Cu-Au porphyry deposits: significant implications for precious metal distribution in felsic magmatic-hydrothermal systems. AGU Spring Meeting Abstracts. 2009.

Harris A.C., Cooke D.R., Blackwell J.L., Fox N., Orovan E.A. Volcanotectonic setting of world-class alkalic porphyry and epithermal $\text{Au}\pm\text{Cu}$ deposits of the southwest Pacific. In M. Colpron, T. Bissig, B. Rusk, J. Thompson (eds.) Special publication. N. 17. 2013. P. 337–359.

Hattori K.H., Keith J.D. Contribution of mafic melt to porphyry copper mineralization: evidence from Mount Pinatubo, Philippines, and Bingham Canyon, Utah, USA // *Mineralium Deposita*. 2001. V. 36. N. 8. P. 799–806.

Hedenquist J.W. The ascent of magmatic fluid: discharge versus mineralization. In: Thompson J.F.H. (ed.) *Magmas, Fluids and Ore Deposits*. Mineralogical Association of

Canada, Short Course. 1995. V. 23. P. 263–289.

Hedenquist J.W., Lowenstern J.B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits // *Nature*. 1994. V. 370. N. 6490. P. 519–527.

Hedenquist J.W., Arribas A.Jr., Reynolds T.J. Evolution of an Intrusion-Centered Hydrothermal System: Far Southeast-Lepanto Porphyry and Epithermal Cu-Au Deposits, Philippines // *Economic Geology and Bulletin of the Society of Economic Geology*. 1998. V. 93. N. 4. P. 373–404.

Hedenquist J.W., Richards J.P. The influence of geochemical techniques on the development of genetic models for porphyry copper deposits // *Reviews in Economic Geology*. 1998. V.10. P. 235–256.

Heinrich C.A., Dreisner T., Steffánson A., Seward T.M. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits // *Geology*. 2004. V. 32. N. 9. P. 761–764.

Heinrich C.A. The physical and chemical evolution of low salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study // *Mineral Deposits*. V. 39. P. 864–889.

Hemley J.J., Hunt J.P. Hydrothermal ore-forming processes in the light of studies in rock-buffered systems: II. Some general geologic applications // *Economic Geology*. 1992. V. 87. P. 23–43.

Henley R.W., Hughes G.O. Underground fumaroles: “excess heat” effects in vein formation // *Economic Geology*. 2000. V. 95. P. 453–466.

Henley R.W., McNabb A. Magmatic vapor plumes and ground-water interaction in porphyry copper emplacement // *Economic Geology*. 1978. V. 73. N. 1. P. 1–20.

Hoog J.C.M., Hattori K.H., Hoblitt R.P. Oxidized sulfur-rich mafic magma at Mount Pinatubo, Philippines // *Contrib. to Mineral. and Petrol.* 2004. V. 146. N. 6. P. 750–761.

Hunt J.P. Porphyry copper deposits. *Economic Geology*. Monograph 8. 1991. P. 192–206.

Ishikawa T., Nakamura E. Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes // *Nature*. 1994. V. 370. P. 205–208.

Janots E. Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite–monazite–xenotime phase relations from 250 to 610°C. In: *Journal of Metamorphic Geology*. 2008. V. 26. N. 5. P. 509–526.

John D.A. Evolution of hydrothermal fluids in the Alta Stock, Central Wasatch Mountains, Utah. U.S. Geological Survey, Bulletin. 1991. N. 1976-1977. 51 p.

John D.A., Ayuso R.A., Barton M.D., Blakely R.J., Bodnar R.J., Dilles J.H. Porphyry copper deposit model // USGS Scientific Investigations Report 2010-5070-B. 2010. 169 p.

Kamenetsky V.S., Wolfe R.C., Eggins S.M., Mernagh T.P., Bastrakov E. Volatile exsolution at the Dinkidi Cu-Au porphyry deposit, Philippines: A melt-inclusion record of the initial ore-forming process // *Geology*. 1999. V. 27. N. 8. P. 691–694.

Kehayov R., Bogdanov K., Fanger L., Von Quadt A., Pettke T., Heinrich C.A. The fluid chemical evolution of the Elatiste porphyry Cu-Au-PGE deposit, Bulgaria. In: *Mineral exploration and sustainable development*. Rotterdam: Millpress. 2003. P. 1173–1176.

Kelley K.D., Lang J.R., Eppinger R.G. The giant Pebble Cu-Au-Mo deposit and surrounding region, Southwest Alaska: introduction // *Economic Geology*. V. 108. N. 3. 2013. P. 397–404.

Khanchuk A.I., Kemkin I.V., Kruk N.N. The Sikhote-Alin orogenic belt, Russian South East: Terranes and the formation of continental lithosphere based on geological and isotopic data. *Journal of Asian Earth Sciences*. 2016. V. 120. P. 117–138.

Klemm L.M., Pettke T., Heinrich C.A., Campos E. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids // *Economic Geology*. 2007. V. 102. N. 6. P. 1021–1045.

Kodera P., Heinrich C.A., Wälle M., Lexa J. Magmatic salt melt and vapor: Extreme fluids forming porphyry gold deposits in shallow subvolcanic settings // *Geology*. 2014. V. 42. N. 6. P. 495–498.

Kodera P., Lexa J., Biron A., Zitnan J. Gold mineralization and associated alteration zones of the Biely vrch Au-porphyry deposit, Slovakia // *Mineralia Slovaca*. 2010. V. 42. N. 1. P. 33–56.

Kovalenker V.A., Bortnikov N.S. Chemical composition and mineral associations of sulphosalts in the precious metal deposits from different geological environment // *Geologica Carpathica*. 1985. V. 36. N. 3. P. 283–291.

Kovalenker V.A., Plotinskaya O.Yu., Stanley C.J., Roberts A.C., McDonald A.M., Cooper M.A. Kurilite – $\text{Ag}_8\text{Te}_3\text{Se}$ – a new mineral from the Prasolovskoe deposit, Kuril islands, Russian Federation // *Mineralogical Magazine*. 2010. V. 74. P. 463–468.

Krismer M., Vavtar F., Tropper P., Kaindl R., Sartory B. The chemical composition of

tetrahedrite-tennantite ores from the prehistoric and historic Schwaz and Brixlegg mining areas (North Tyrol, Austria) // *European Journal of Mineralogy*. 2011. V. 23. N. 6. P. 925–936.

Landtwing M.R., Pettke T., Halter W.E., Heinrich C.A., Redmond P.B., Einaudi M.T., Kunze K. Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 2005. V. 235. N. 1. P. 229–243.

Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z., Gaspar M., Meinert L.D. Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments // *Chemical Geology*. 2003. V. 201. P. 337–350.

Lefort D., Hanley J., Guillon M. Subepithermal Au-Pd mineralization associated with an alkalic porphyry Cu-Au deposit, Mount Milligan, Quesnel Terrane, British Columbia, Canada. *Economic Geology*. 2011. V. 106. N. 5. P. 781–808.

Li J.X., Li G.M., Qin K.Z., Xiao B. High-temperature magmatic fluid exsolved from magma at the Duobuza porphyry copper-gold deposit, Northern Tibet // *Geofluids*. 2011. V. 11. N. 2. P. 134–143.

Lindgren W. Mineral deposits. New York and London: McGraw-Hill Book Co. 1933. 930 p.

Lindgren W. Succession of minerals and temperatures of formation in ore deposits of magmatic affiliations. *Trans. Am. Inst. Mining & Metall. Eng.* 1937. V. 126. P. 356–376.

Lowell J.D., Guilbert J.M. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry copper ore deposits: *Economic Geology*. 1970. V. 65. P. 373–408.

Lynch J.V.G. Large scale hydrothermal zoning reflected in the tetrahedrite–freibergite solid solution, Keno Hill Ag–Pb–Zn District, Yukon // *Can. Mineral.* 1989. V. 27. P. 383–400.

Ludwig K.R. SQUID 1.02. Berkeley Geochronology Center Special Publication. 2001. N. 2. 22 p.

Ludwig K.R. Using Isoplot/EX, Version 2.01: a geochronological Toolkit for Microsoft Excel // Berkeley Geochronological Center Special Publication. 1999. V. 1a. 47 p.

Marushchenko L.I., Baksheev I.A., Nagornaya E.V., Chitalin A.F., Nikolaev Y.N., Vlasov E. A. Compositional evolution of the tetrahedrite solid solution in porphyry-epithermal system: A case study of the Baimka Cu-Mo-Au trend, Chukchi Peninsula, Russia // *Ore Geology Reviews*. 2018. V. 103. P. 21–37.

Mathur R., Ruiz J., Casselman M.J., Megaw P., Egmond R. Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Cañariaco Norte porphyry copper

deposit, Northern Peru // *Mineralium Deposita*. 2012. V. 47. N. 7. P. 755–762.

Mathur R., Ruiz J., Titley S., Liermann L., Buss H., Brantley S.L. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. N. 22. P. 5233–5246.

Mathur R., Dendas M., Titley S., Phillips A. Patterns in the copper isotope composition of minerals in porphyry copper deposits in southwestern United States // *Economic Geology*. 2010. V. 105. N. 8. P. 1457–1467.

McFall K.A., Naden J., Roberts S., Baker T., Spratt J., McDonald I. Platinum-group minerals in the Skouries Cu-Au (Pd, Pt, Te) porphyry deposit // *Ore Geology Reviews*. 2018. V. 99. P. 344–364.

McNutt R.H., Clark A.H., Zentilli M. Lead isotopic compositions of Andean igneous rocks, Latitudes 26° to 29° S: Petrologic and metallogenic implications // *Economic Geology*. 1979. V. 74. P. 827–837.

Meyer C., Hemley J.J. All rock alteration, in Barnes H.L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York: Holt, Rinehart, and Winston. 1967. P. 166–232.

Moelo Y., Makovicky E., Mozgova N.N., Jambor J.L., Cook N., Pring A., Werner P., Nickel E.H., Graeser S., Karup-Moller S., Balic-Zunic T., Mumme W.G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimizu M. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt subcommittee of the IMA Commission on Ore Mineralogy // *European Journal of Mineralogy*. – 2008. V. 20. N. 1. P. 7–46.

Moore W.J., Nash J.T. Alteration and fluid inclusion studies of the Porphyry Copper ore body at Bingham, Utah // *Economic Geology*. 1974. V. 69. N. 5. P. 631–645.

Mukasa S.B., Vidal C.E., Injoque-Espinoza J. Pb isotope bearing on the metallogenesis of sulfide ore deposits in central and southern Peru // *Economic Geology*. 1990. V. 85. P. 1438–1446.

Muller D., Groves D.I. Potassic igneous rocks and associated gold-copper mineralization. Berlin, Germany: Springer-Verlag. 1995. 210 p.

Nash J.T. Fluid-inclusion petrology – Data from porphyry copper deposits and application to exploration. *Geology and Resources of Copper Deposits*: US Govt. Print. Off. 1976. P 1–16.

Nash J.T., Cunningham C.G. Fluid inclusions studies of the porphyry copper deposit at Bagdad, Arizona // *U.S. Geological Survey Journal of Research*. 1974. V. 2. P. 31–34.

Nash J.T., Theodore T.G. Ore fluids in the porphyry copper deposit at Copper Canyon, Nevada // *Economic Geology*. 1971. V. 66. N. 3. P. 385–399.

Nixon G., Cabri L., Laflamme G., Sylvester P., Tubrett M. Platinum group elements in alkali Cu-Au porphyries. British Columbia Geological Survey. Geofile. 2004.

Noll P.D. Jr., Newsom H.E., Leeman W.P., Ryan J.G. The role of hydrothermal fluids in the production of subduction zone magmas: Evidence from siderophile and chalcophile trace elements and boron // *Geochemical et Cosmochimica Acta*. 1996. V. 60. P. 587–611.

Norton D.L. Fluid and heat transport phenomena typical of copper-bearing pluton environments. Advances in geology of porphyry copper deposits of southwestern North America. University of Arizona Press, Tucson. 1982. P. 59–72.

Palacios C., Rouxel O., Reich M., Cameron E.M., Leybourne M.I. Pleistocene recycling of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence // *Mineralium Deposita*. 2011. V. 46. N. 1. P. 1–7.

Phosphates: Geochemical, geobiological and materials importance / Eds. Kohn M.L., Rakovan J., Hughes J.M. // *Rev. Mineralogy Geochemistry*. 2003. V. 48. 742 p.

Plank T., Langmuir C.H. Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones // *Nature*. 1993. V. 362. P. 739–743.

Plotinskaya O.Y., Azovskova O.B., Abramov S.S., Groznova E.O., Novoselov K.A., Seltmann R., Spratt J. Precious metals assemblages at the Mikheevskoe porphyry copper deposit (South Urals, Russia) as proxies of epithermal overprinting // *Ore Geology Reviews*. 2018. V. 94. P. 239–260.

Porphyry Deposits of the Canadian Cordillera. In Sutherland Brown A. (ed.) Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Volume 15. 1976. 510 p.

Proffett J.M. Geology of the Bajo de la Alumbrera porphyry copper-gold deposit, Argentina // *Economic Geology*. 2003. V. 98. N. 8. P. 1535–1574.

Reynolds T.J., Beane R.E. Evolution of hydrothermal fluid characteristics at the Santa Rita, New Mexico, porphyry copper deposit // *Economic Geology*. 1985. V. 80. N. 5. P. 1328–1347.

Richards J.P. A shake-up in the porphyry world? // *Economic Geology*. 2018. V. 113. N. 6. P. 1225–1233.

Richards J.P. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins // *Ore Geology Reviews*. 2011. V.40. N. 1. P. 1–26.

Richards J.P. Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere // *Geology*. 2009. V. 37. N. 3. P. 247–250.

Richards J.P. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation // *Economic Geology*. 2003. V. 98. P. 1515–1534.

Richards J.P., Spell T., Rameh E., Razique A., Fletcher T. High Sr/Y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry Cu±Mo±Au potential: examples from the Tethyan arcs of central and eastern Iran and western Pakistan // *Economic Geology*. 2012. V. 107. N. 2. P. 295–332.

Robb L. Introduction to ore-forming processes. UK, Oxford: Blackwell Publishing. 2004. 373 p.

Roedder E. Fluid inclusions // *Reviews in Mineralogy*, Ribbe P.H. (ed.). Washington, DC: Mineralogical Society of America. 1984. V. 12. P. 79–108.

Roedder E. Fluid inclusion evidence for immiscibility in magmatic differentiation // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. N. 1. P. 5–20.

Roedder E. Fluid inclusion studies on the Porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana and Climax, Colorado // *Economic Geology*. 1971. V.66. N. 1. P. 98–120.

Roedder E., Coombs D.S. Immiscibility in granitic melts, indicated by fluid inclusions in ejected granitic blocks from Ascension Island // *Journal of Petrology*. 1967. V. 8. N. 3. P. 417–451.

Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J.H., Klemm L.M., Heinrich C.A. Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA-ICP-MS of fluid inclusions from the porphyry copper–molybdenum deposit at Butte, MT // *Chemical Geology*. 2004. V. 210. N.1-4. P. 173–199.

Sack R.O., Lynch J.V.G., Foit Jr.F. Fahlore as a petrogenetic indicator: Keno Hill Ag-Pb-Zn District, Yukon, Canada // *Mineralogical Magazine*. 2003. V. 67. N. 5. P. 1023–1038.

Schiffries C.M. Liquid-absent aqueous fluid inclusions and phase equilibria in the system CaCl₂-NaCl-H₂O // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1990. V. 54. N. 3. P. 611–619.

Seedorff E., Dilles J., Proffett J. Jr., Einaudi M., Zurcher L., Stavast W., Johnson D., Barton M. Porphyry Deposits: Characteristics and Origin of Hypogene Features // *Society of Economic Geologists. 100th Anniversary Volume*. 2005. P. 251–298.

Shen P., Shen Y.C., Wang J.B., Zhu H., Wang L., Meng L. Methane-rich fluid evolution of the Baogutu porphyry Cu-Mo-Au deposit, Xinjiang, NW China // *Chemical Geology*. 2010. V. 275. N. 1-2. P. 78–98.

Sheppard S.M.F., Nielsen R.L., Taylor H.P. Jr. Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits // *Economic Geology*. 1969. V. 64. P. 755–777.

Sheppard S.M.F., Nielsen R.L., Taylor H.P. Jr. Hydrogen and oxygen isotope ratios in minerals from porphyry copper deposits // *Economic Geology*. 1971. V. 66. P. 515–542.

Shinohara H., Hedenquist J.W. Constraints on magma degassing beneath the Far Southeast porphyry Cu-Au deposit, Philippines // *Journal of Petrology*. 1997. V. 38. N. 12. P. 1741-1752.

Sillitoe R.H. Gold-rich porphyry deposits: descriptive and genetic models and their role in exploration and discovery // *Reviews in Economic Geology*. 2000. V. 13. P. 315–345.

Sillitoe R.H. The tops and bottoms of porphyry copper deposits // *Economic Geology*. 1973. V. 68. N. 6. P. 799–815.

Sillitoe R.H. Gold-rich porphyry copper deposits: Geological model and exploration implications, in Kirkham R.V., Sinclair W.D., Thorpe R.I., Duke J.M., eds., *Mineral deposit modeling: Geological Association of Canada. Special Paper 40*. 1993. P. 465–478.

Sillitoe R.H. Porphyry Copper Systems // *Economic Geology*. 2010. V. 105. N. 1. P. 3–41.

Sillitoe R.H., Hart S.R. Lead-isotope signatures of porphyry copper deposits in oceanic and continental settings, Colombian Andes: *Geochemical et Cosmochimica Acta*. V. 48. 1984. P. 2135–2142.

Sinclair W.D. Porphyry deposits // *Geological Association of Canada // Mineral Dep. Division. Special publication*. 2007. V. 5. P. 223–243.

Singer D.A., Berger V.I., Menzie W.D., Berger B.R. Porphyry copper deposit density // *Economic Geology*. 2005. V. 100. N. 3. P. 491–514.

Singer D.A., Berger, V.I., Moring B.C. *Porphyry Copper Deposits of the World: Database, Maps, Grade and Tonnage Models*. VA, USA: US Department of the Interior, US Geological Survey. 2005. P. 1005-1060.

Singer D.A., Moring V.I., Barry C. *Porphyry copper deposits of the world: database and grade and tonnage models*. USGS Open File Report 2008-1155. 2008. 45 p.

Smith H.A. Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists // *H.A. Smith, B. Barero* // *Contrib. Miner. Petrol.* 1990. V. 105. P. 602–615.

Soloviev S.G., Kryazhev S.G., Dvurechenskaya S.S., Vasyukov V.E., Shumilin D.A., Voskresensky K.I. The superlarge Malmyzh porphyry Cu-Au deposit, Sikhote-Alin, eastern Russia: Igneous geochemistry, hydrothermal alteration, mineralization, and fluid inclusion characteristics // *Ore Geology Reviews.* 2019. V. 113. P. 103–112.

Staude S., Dorn A., Pfaff K., Markl G. Assemblages of Ag–Bi sulfosalts and conditions of their formation: the type locality of schapbachite ($\text{Ag}_{0.4}\text{Pb}_{0.2}\text{Bi}_{0.4}\text{S}$) and neighboring mines in the Schwarzwald ore district, southern Germany // *The Canadian Mineralogist.* 2010. V. 48. N. 3. P. 441–466.

Sterner S.M., Hall D.L., Bodnar R.J. Synthetic fluid inclusions: V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor-saturated conditions // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1988. V.52. N. 5. P. 989–1005.

Stolper E., Newman S. The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas: Earth and Planetary Science Letters. 1994. V. 121. P. 293–325.

Tarkian M., Hünken U., Tokmakchieva M., Bogdanov K. Precious-metal distribution and fluid-inclusion petrography of the Elatsite porphyry copper deposit, Bulgaria // *Mineralium Deposita.* 2003. V. 38. N. 3. P. 261–281.

Tarkian M., Koopmann G. Platinum-group minerals in the Santo Tomas II (Philex) porphyry copper-gold deposit, Luzon Island, Philippines // *Mineralium Deposita.* 1995. V. 30. N. 1. P. 39–47.

Tarkian M., Stribny B. Platinum-group elements in porphyry copper deposits: a reconnaissance study // *Mineralogy and Petrology.* 1999. V. 65. P. 161–183.

Thomas R., Webster J.D., Heinrich W. Melt inclusions in pegmatite quartz: Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids at low pressure // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* 2000. V. 139. N. 4. P. 394–401.

Thompson J.F.H., Lang J.R., Stanley C.R. Platinum group elements in alkaline porphyry deposits, British Columbia. Exploration and Mining in British Columbia, Mines Branch, Part B. 2001. P. 57–64.

Titley S.R., Bean R.E. Porphyry copper deposits: Part I. Geologic settings, petrology, and tectonogenesis // *Economic Geology. 75th Anniversary Volume.* 1981. P. 214–235.

Tomkins H.S. Accessory phase petrogenesis in relation to major phase assemblages in

pelites from the Nelson contact aureole, southern British Columbia // *Journal of Metamorphic Geology*. 2007. V. 25. N. 4. P. 401–421.

Ulrich T., Gunther D., Heinrich C.A. The evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina // *Economic Geology*. 2002. V. 97. N. 8. P. 1888–1920.

Vassileva R.D., Atanassova R., Kouzmanov K. Tennantite-tetrahedrite series from the Madan Pb-Zn deposits, Central Rhodopes, Bulgaria // *Mineralogy and Petrology*. 2014. V. 108. N. 4. P. 515–531.

Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides (Cambridge Earth Science Series), Cambridge University Press. 1978. 493 p.

Vymazalova A., Laufek F., Kristavchuk A.V., Chareev D.A., Drabek M. The system Ag–Pd–Te: phase relations and mineral assemblages // *Mineralogical Magazine*. 2015. V. 79. N. 7. P. 1813–1832.

Williams T.J., Candela P.A., Piccoli P.M. The partitioning of copper between silicate melts and two phase aqueous fluids: An experimental investigation at 1 kbar, 800°C and 0.5 kbar, 850°C // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1995. V. 121. P. 388–399.

Williams I.S. U-Th-Pb geochronology by ion microprobe // *Reviews in Economic Geology*. 1998. V. 7. P. 1–35.

Williams P.J., Barton M.D., Johnson D.A., Fontbote L., De Haller A., Mark G., Oliver N.H.S., Marschik R. Iron oxide copper-gold deposits: geology, spacetime distribution, and possible modes of origin // *Economic Geology*. 100th Anniversary Volume. 2005. P. 371–405.

Williams-Jones A.E., Heinrich C.A. Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits // *Economic Geology*. 2005. V. 100. N. 7. P. 1287–1312.

Wing B.A., Ferry J.M., Harrison T.M. Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology // *Contributions to Mineralogy and petrology*. 2003. V. 145. N. 2. P. 228–250.

Wood S.A. The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits // *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*. 2002. V. 54. P. 211–249.

Wood S.A., Spera F.J. Adiabatic decompression of aqueous solutions: applications to hydrothermal fluid migration in the crust // *Geology*. 1984. V. 12. P. 707–710.

Xiong Y., Wood S.A. Experimental quantification of hydrothermal solubility of

platinum-group elements with special reference to porphyry copper environments. *Mineralogy and Petrology*. 2000. V. 68. N. 1–3. P. 1–28.

Zhu X.K., O'Nions R.K., Guo Y., Belshaw N.S., Rickard D. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers // *Chemical Geology*. 2000. V. 163. N. 1–4. P. 139–149.

Фондовая

Венус Б.С. Геоморфология и стратиграфия рыхлых кайнозойских отложений северо-западной части Средне-Амурской депрессии. 1957. Фонды ДВТГУ.

Волярович Г.П. Болонь – Оджальское месторождение мышьякового колчедана (отчет о работах 1931 г). Фонды ДВТГУ.

Головнина Р.П., Денисова Л.Д. Змиевский Ю.П. Анализ геологических обстановок нахождения проявлений золота на территории Хабаровского края с целью локализации площадей и структур, перспективных на открытие крупных золоторудных месторождений. 1999.

Головнина Р.П., Денисова Л.Д. Змиевский Ю.П. Прогнозно-металлогеническая карта золото-медно-порфирового оруденения восточной части Малмыжской перспективной площади. 1:25000. Тем-Б-25. 1999.

Игнатьев Е.К. Отчет по оценочным работам на рудное золото, медь и сопутствующие компоненты, проведенным на выявленных объектах Малмыжского рудного поля и участке Северный Малмыж в 2013–2015 гг., с подсчетом запасов меди и золота по состоянию на 01.01.2015 г. 2015.

Колчина А.Д., Тухас О.И. Отчет о результатах работ отряда по проверке заявок за 1970 г. Фонды ДВТГУ.

Кузьменко С.П. Государственная геологическая карта СССР. 1:200000. Серия Хингано-Буреинская и Сихотэ-Алинская. Листы М-53-XXII (Харпи), М-53-XXIII (Болонь), М-53-XXIV (р. Манома): Объясн. зап. М.: Союзгеолфонд. 1989. 122 с.

Ловягин В.А. Разбраковка и оценка геохимических аномалий в южной части Хабаровского края (Отчет Бамского-2 отряда о ревизионно-геохимических работах на территории Хабаровского края за 1988-1991 гг.). 1991.

Логинов Ю.М., Венус Б.Г. Геологическое строение и полезные ископаемые северо-восточной части Средне-Амурской депрессии и его юго-восточного и восточного обрамления. 1955. Фонды ДВТГУ.

Рябков В.Я., Усанов Г.Е. Отчет о результатах поисково-разведочных работ на россыпное золото в верхнем течении реки Кур, на Малмыжских высотах и в бассейне рек Гяча, Гайтаралевых притоков реки Амур (Малмыжская партия, 1960-1961 гг.). 1961. Фонды ДВТГУ.

Усанов Г.Е. Отчет о результатах поисковых работ на россыпное золото в верхнем течении реки Кур и на Малмыжских высотах (Малмыжская партия, 1960). Фонды ДВТГУ.

Харитонычев Г.И., Козлов М.П., Салун С.А. Отчет по комплексной геологической и гидрогеологической съемке м-ба 1:500000 за 1959–62 гг. «Геологическое строение и подземные воды северной части Средне-Амурской депрессии и западного склона хр. Сихотэ-Алинь лист М-53-Г». 1962 г. Фонды ДВТГУ.

Чернявский В.С., Шавкунов Н.А. Отчет о результатах поисковых работ на золото на участках Малмыжских и Болоньских высот, Хоми, Карги и Юбилейном (Малмыжская партия 1974-1976 гг.). Хабаровск. 1977. 156 с.