

УДК 552.113

ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДНОЙ МИНЕРАЛЬНОЙ АССОЦИАЦИИ БАРАНЬЕВСКОГО ЭПИТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАМЧАТКА)

Якич Тамара Юрьевна¹,
cherkasovatu@tpu.ru

Буханова Дарья Сергеевна²,
dasha-snejinka@yandex.ru

Синкина Екатерина Андреевна¹,
vea@tpu.ru

Сарсекеева Эльмира Маратовна³,
elmiras0710@gmail.com

Левочская Дарья Валентиновна^{1,4},
levochskayaDV@polymetal.ru

Николаева Анастасия Николаевна¹,
nikolaevaanastas759@gmail.com

Максимов Прокопий Николаевич¹,
pnm1@tpu.ru

Кутырев Антон Викторович²,
anton.v.kutyrev@gmail.com

Жегунов Павел Сергеевич²,
pavel.zhegunov@bk.ru

Рудмин Максим Андреевич¹,
rudminma@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Россия, 683006, г. Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9.

³ Филиал ТОО «Корпорация Казахмыс» – ПО «Карагандацветмет», Республика Казахстан, 100000, г. Караганда, ул. Абая, 12.

⁴ Хабаровский филиал АО «Полиметалл УК», Россия, г. Хабаровск, ул. Муравьева-Амурского, 18.

Актуальность настоящего исследования обусловлена дефицитом информации о поведении и формах нахождения нетрадиционных видов полезных ископаемых в качестве рассеянных металлов (-идов), таких как теллур, висмут, селен (TBS-микроэлементов), задействованных в современных отраслях промышленности, а также ограниченностью сведений об объектах, в которых они способны концентрироваться в промышленно-значимых объемах, в том числе совместно с золотом. Одним из вариантов таких важных и перспективных объектов являются эпитеральные (низкотемпературные) Au-Ag месторождения. При этом на долю России в общем балансе эпитеральных месторождений в настоящий момент приходится небольшая часть, хотя в отдельных регионах, таких как Арктический, Сибирский и Дальневосточный, они приобретают промышленно-важное значение.

Целью проведенного исследования является изучение вещественного состава и условий формирования золота и TBS-микроэлементов в «медной минеральной ассоциации» эпитерального Бараньевского Au-Ag месторождения (Центральная Камчатка).

Объектами исследования являются руды и вмещающие их метасоматические породы в виде керновых, штупфных и скопков-вых проб. Рудная минерализация и вмещающие ее метасоматиты проанализированы методами оптической и электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией, а также методами рентгено-дифракционного анализа, микротермометрии, рамановской и инфракрасной спектроскопии.

Полученные результаты исследования свидетельствуют о том, что основной объем «медной минеральной ассоциации» с золотом, обогащенной теллуrom, селеном, висмутом связан с иллит-мусковитовыми кварцитами, образованными в современных околорудных метасоматитах плейстоцен-плиоценового возраста. Медная минерализация представлена сульфидами меди (гееритом (Cu_8S_5)), иногда с примесями Pd (до 0,8 мас. %) и Te (до 1,9 мас. %), халькопиритом, борнитом, блеклой рудой тетраэдритового ряда с примесями Bi (до 11,16 мас. %), виттехенитом (Cu_3BiS_3), эмплектитом ($CuBiS_2$), михараитом ($PbCu_4FeBiS_6$), айкунитом ($CuPbBiS_3$), высокопробным золотом ($Au_{920-980}$), теллуридами золота и серебра, теллуроселенидами Bi и Pb, в том числе нестехиометричными (неизвестными), в меньшей степени пиритом, спорадически обогащенным примесью Cu (до 0,9 мас. %), галенитом, обогащенным примесью Se (до 8,5 мас. %). По результатам изучения газожидких включений в кварце и кальците гидротермально-рудный процесс протекал при температурах 250...305 °C и солёности 0,5...1,2 мас. % экв. NaCl. В результате изучения вещественного состава рудной и жильной минерализации предполагается, что в процессах рудообразования участвовали водные $H_3TeO_3^+$ и H_2TeO_3 , хлоридные $BiCl_3(aq)$ (III) растворы, а также углекислота.

Ключевые слова:

теллур, селен, висмут, эпитеральные месторождения золота, Центральная Камчатка, Балхачский рудный узел, Бараньевское месторождение.

Введение

Эпитермальными Au-Ag месторождениями традиционно считают низкотемпературные (менее 300 °С) месторождения малых глубин (менее 1 км), локализованные в пределах конвергентных границ активных континентальных окраин [1–8]. Определение «эпитермальные месторождения» изначально обозначено В. Лингредом [1] для Au-Ag месторождений (<200 °С), содержащих повышенное количество теллуридов, антимонидов и селенидов. Позднее температурный режим эпитермальных месторождений возрос до 300 °С, и они были разделены на несколько типов в зависимости от состава растворов, принимающих участие при их формировании [5, 7, 9]. Следует отметить, что важнейшую роль в типизации эпитермальных месторождений играет вещественный состав гипогенных рудных и жильных минералов.

Некоторые рассеянные элементы, такие как теллур, висмут и селен (TBS-микроэлементы), характеризуются низкими концентрациями в земной коре (~0,000001 мас. % Te; 0,00017 мас. % Bi и 0,00006 мас. % Se), образуя иногда в определенных тектонических и физико-химических обстановках значимые скопления. Особый интерес представляют ассоциации этих рассеянных микроэлементов с благородными металлами, сопровождаемые повышенными концентрациями других редких металлов (Sn, Mo, Ta и др.). Тесная генетическая связь TBS-микроэлементов с благородными металлами установлена не только в эпитермальных низкотемпературных месторождениях, но и в более высокотемпературных, вплоть до магматических, таких как Бушвельд, Норильск и др. [10]. Существуют представления о гидротермально-метасоматическом генезисе теллуридов/арсенидов/селенидов в этих объектах и основной массы платиноидов [11, 12].

Исследование условий образования TBS-микроэлементов дает ценную информацию о рудогенезе благородных металлов, с которыми они обнаруживают тесную генетическую и пространственную связь. По этой причине особенности вещественного состава и характер взаимоотношений теллуридов/селенидов/сульфосоей висмута нередко являлись объектом детальных исследований [13–15]. Не исключением являются и эпитермальные месторождения золота Камчатки, отличающиеся обилием теллуридной и селенидной минерализации [16].

Актуальность настоящего исследования определяется получением новых данных, отражающих специфику вещественного состава рассеянных микроэлементов и сопутствующих им жильных минералов, их взаимоотношений с благородными металлами как следствие механизмов формирования и рудоотложения. Рассеянные микроэлементы могут концентрироваться как в виде примесей, так и в виде собственных минеральных фаз. Интерес к изучению рассеянных TBS-микроэлементов и их поведению в рудообразующих системах обусловлен их геохимическими особенностями. Так, например, способность теллура и висмута образовывать координационные комплексы с хлором, в отличие от металлов, хорошо иллюстрирует этот момент [17].

Микроэлементы группы TBS являются относительно новыми критическими материалами с растущим промышленным применением, главным образом в области производства сплавов с высокой прочностью, керамики, узкозонных проводников, зеленой энергетики и т. д.

В данной работе рассматриваются особенности вещественного состава «медной минеральной ассоциации» малосульфидного (восстановительного-щелочного) LS-типа, к которому, по данным авторов [18–20], относится Бараньевское месторождение, несмотря на тот факт, что подобная минерализация также отмечается в эпитермальных месторождениях средне-(субнейтрального) IS-типа [21].

Геолого-структурная позиция Бараньевского месторождения

Бараньевское месторождение располагается в центральной части Балхачского золоторудного узла (рис. 1), который, в свою очередь, приурочен к юго-восточной части Центрально-Камчатского горнорудного района Центрально-Камчатского вулканического пояса неоген-четвертичного возраста [19]. Балхачский золоторудный узел, по данным определения абсолютного возраста K-Ag-методом [22], имеет миоцен-позднеплиоценовый возраст.

Центральную часть вулканической постройки занимает эрозионно-тектоническая кальдера размером 6×2,5...3 км, глубиной до 900 м, имеющая северо-восточную ориентировку, к которой приурочено рудное поле Бараньевское [23]. Кальдера представляет собой систему концентрических крутопадающих к центру, выполаживающихся с глубиной, разломов и ступенчатых, сходящихся к ее центру, хребтов. Границей кальдеры является внешний дугообразный разлом, который ограничивает распространение гидротермально измененных пород, золотого оруденения и в целом Бараньевское рудное поле и сопровождается скальными уступами высотой до 200 м.

Бараньевское месторождение представляет собой систему прожилко-вкрапленных рудоносных структур штокверкового типа в зоне глубинного северо-восточного разлома, которым контролируется ориентировка кальдеры, субвулканической интрузии и размещение Au-Ag оруденения (рис. 1). В осевой части разлома локализована рудовмещающая структура месторождения – зона Ржавая, в юго-западном направлении рудные зоны встречного падения: Центральная, Южная и более десятка менее значимых апофиз [23].

Методы исследования

Для изучения вещественного состава пород и руд Бараньевского месторождения было отобрано порядка 70 керновых, штучных и сколковых проб, из которых впоследствии изготовлены шлифы, аншлифы и дуполированные пластины с выборкой 10 проб, вмещающих рудную высококомедистую минерализацию. Шлифы и аншлифы изучались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU и оптическом микроскопе Carl Zeiss. Филлосиликаты определялись дополнительно с использованием рентгенодифракционного анализа (РДА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser с CuK излучением.

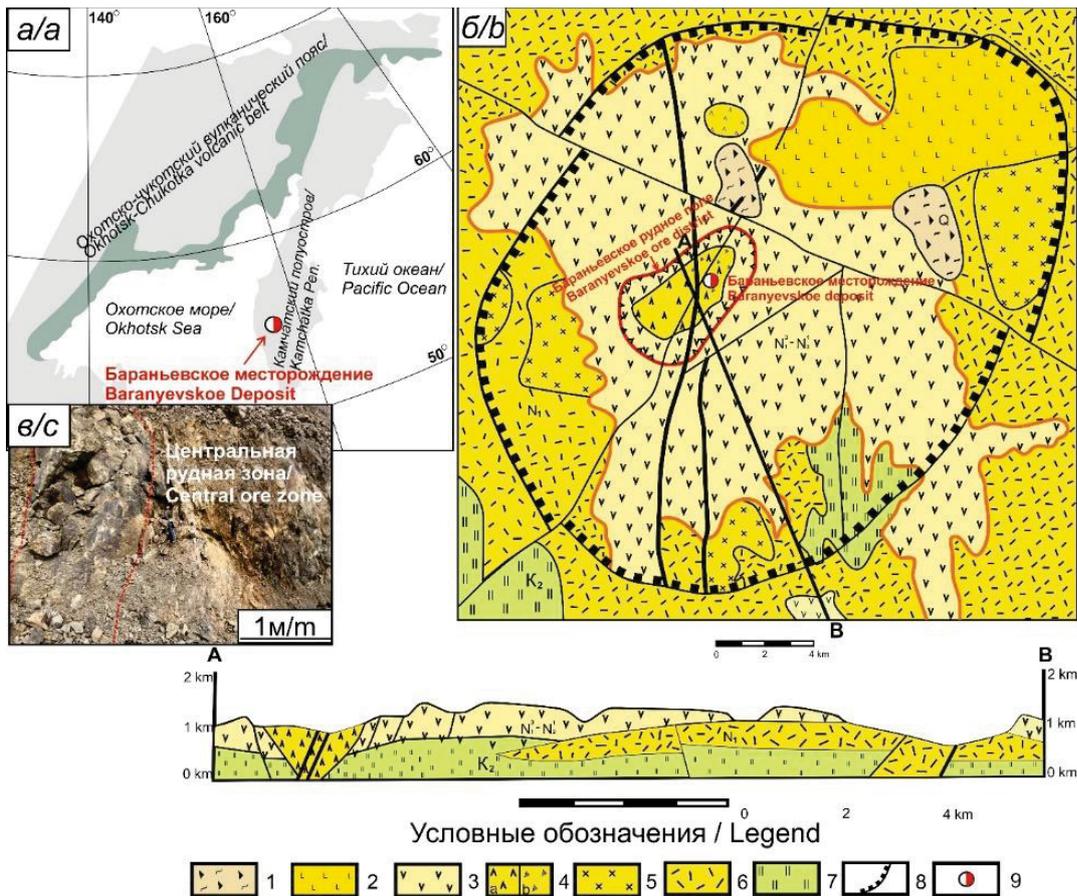


Рис. 1. Расположение Бараньевского месторождения в пределах полуострова Камчатка (а) и геолого-структурная схема Балхачской вулкано-тектонической структуры (ВТС), вмещающей Бараньевское месторождение (б) с демонстрацией обнажения и границ рудной жилы Центральной рудной зоны, рудовмещающей золотое оруденение «медной минеральной ассоциации» (в); 1, 2 – поздний неоплейстоцен, представленный современными образованиями: 1 – сейсмо-гравитационные оползневые, 2 – ареальные базальты; 3, 4 – позднемиоценовый Балхачский палеовулкан: 3 – андезибазальты, андезиты и их туфы, направление потоков; 4 – субвулканические андезибазальты, андезиты, дациандезиты (а) диоритовые порфириты (б) и их автомагматические брекчи; 5 – миоценовые диориты, габбро-диориты; 6 – миоценовые андезиты и их туфы; 7 – верхнемеловые вулканогенно-кремнистые образования; 8 – площадные аргиллизиты, вторичные кварциты и их границы; 9 – эпитермальное Бараньевское месторождение

Fig. 1. Location of the Baranyevskoe deposit within the Kamchatka Peninsula (a) and geological structural scheme of the Balkhach volcano-tectonic structure (VTS) containing the Baranyevskoe deposit (b) with a demonstration of the outcrop and boundaries of the ore vein of the Central ore zone hosting gold mineralization of the copper mineral association (c); 1, 2 – Late Neopleistocene, represented by modern sediments: 1 – seismo-gravitational landslides, 2 – areal basalts; 3, 4 – Late Miocene–Pliocene Balkhach Paleovolcano: 3 – basaltic andesite, andesites and their tuffs, flow direction; 4 – subvolcanic basaltic andesites, andesites, dacyandesites (a) diorite porphyrites (b) and their automagmatic breccias; 5 – Miocene diorites, gabbro-diorites; 6 – Miocene andesites and their tuffs; 7 – Upper Cretaceous volcanic-flint formations; 8 – areal of argillic and silica altered rocks and their boundaries; 9 – Baranyevskoe epithermal deposit

Для изучения флюидных включений было проанализировано 7 дуплированных пластин. Температура определялась классическим неструктивным методом гомогенизации газовой-жидких включений, путем нагрева и фиксации температуры фазового перехода. Исследования были сделаны с помощью микротермической камеры Linkam Scientific THMSG 600, синхронизирующейся с оптическим микроскопом Carl Zeiss Axio A1, что позволило получать данные температур фазовых переходов в интервале от -196 до $+600$ °C (Linkam Scientific Instruments, Tadworth Surrey, United Kingdom). Солёность флюидных включений и их водно-солевой состав определялись по данным криометрии.

Определение состава газов во включениях осуществлялось с использованием Раман-спектрометра (Thermo Scientific Raman Microscope DXR2). Условия анализа: лазер 785 нм и мощность 20...25 мВт, время экспозиции 2 с, количество экспозиций 2 для диапазона $0...3,364$ cm^{-1} с трехскоростным накоплением.

ИК-спектроскопия выполнялась для глинистых минералов, отобранных из 7 проб в виде монофракции, собранной после проведения рентгенодифракционного анализа с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IR Prestige-21 в режиме поглощения и интервале $400...4000$ cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} .

Полученные результаты и их интерпретация

Минеральный состав и петрография пород, вмещающих «медную минеральную ассоциацию» с золотом и рассеянными элементами

Метасоматиты, вмещающие «медную минерализацию с золотом» и TBS-микроэлементами, сложены преимущественно вторичными кварцитами, представляющими собой породы светло-серого цвета с видимой рудной вкрапленностью, составляющей более 5 об. % (рис. 2, а, б). Основной жильный минерал – кварц. Содержание его в породе достигает 80–90 об. %, остальные минералы: *плагноклаз, кальцит, филлосили-*

каты, примерно в равном объеме присутствуют в породе и составляют не более 10–15 об. %. Основной *филлосиликат* по данным рентгеноструктурного анализа (РДА) представлен *иллит-мусковитом*, он составляет более 95 об. %, в виде следов (не более 1 об. %) встречаются *монтмориллонит, иллит-монтмориллонит* и *хлорит, каолинит* до первых процентов (рис. 2, в).

Кварц представлен несколькими морфологическими разновидностями: мелкозернистой молочно-белого мутного цвета (рис. 2, Кв. I) и друзовидный эвгедральный белый прозрачный кварц (рис. 2, Кв. II).

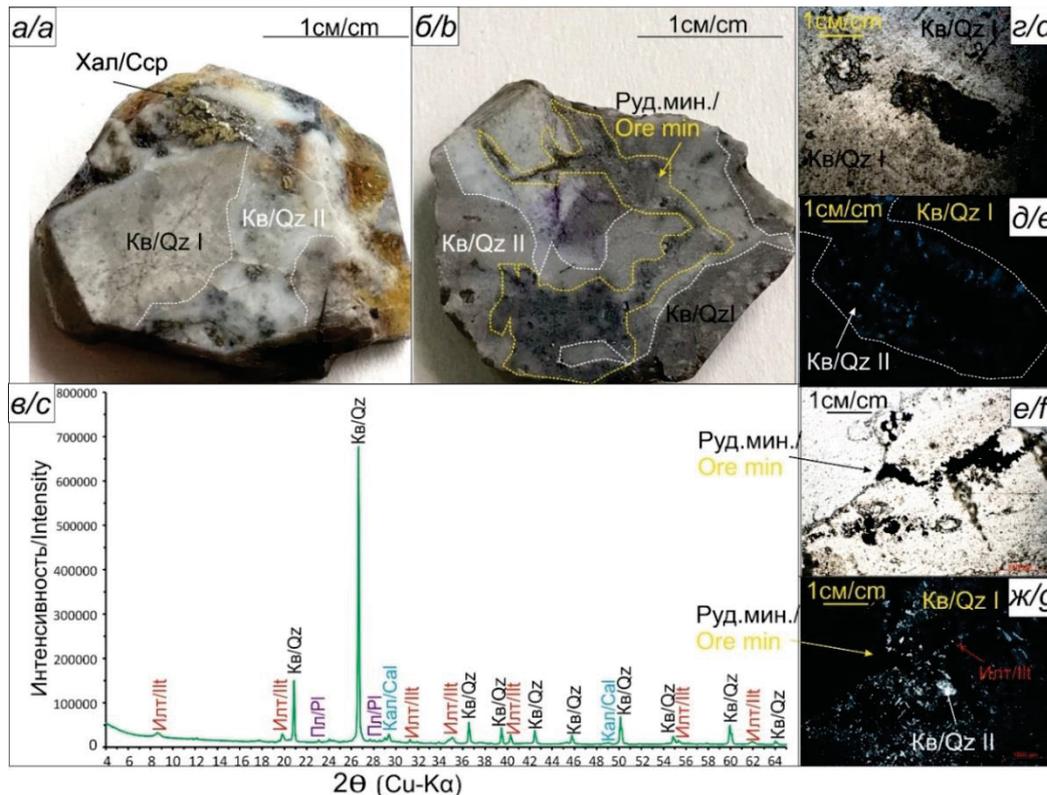


Рис. 2. Внешний вид метасоматитов – вторичных кварцитов, содержащих «медную минеральную ассоциацию с золотом и TBS-микроэлементами» (а, б); рентгенограмма изучаемых метасоматитов, отражающая валовый состав породы (в); микрофотографии шлифов изучаемых образцов в параллельных (д–е) и скрещенных (д–ж) николях. Кв – кварц, Илт – иллит, Пл – плагноклаз, Кал – кальцит, Руд. мин. – рудная минерализация, Хал – халькопирит

Fig. 2. Appearance of altered samples – «secondary quartzites» containing «copper mineral association with gold and TBS-trace elements» (a, b); the radiograph of studied samples, reflecting the bulk rock composition (c); micrographs of thin sections of the studied samples in parallel (d–f) and crossed (d–g) light. Q – quartz, Illt – illite, Pl – plagioclase, Cal – calcite, Ore. min. – ore mineralization, Сср – chalcopyrite

Вещественный состав гипогенных сульфидов и их аналогов

Отличительной особенностью рассматриваемой минеральной рудной ассоциации является повышенное содержание в ней меди как в виде собственных минеральных фаз, преимущественно в виде *сульфидов: геерит (Cu₈S₅)* (рис. 3, а, б), *халькопирит (CuFeS₂)*, *борнит (Cu₅FeS₄)*, блеклая руда тетраэдритового ряда, обогащенная Bi и Mo, *виттехенит (Cu₃BiS₃)*, *эмплектит (CuBiS₂)*, *михараит (PbCu₄FeBiS₆)*, *айкинит (CuPbBiS₃)*, спорадически в виде *теллуридов: рикардит (Cu₇Te₅)*, и *теллуроселенидов: теллуроселенид меди с примесью свинца*

и серебра (Cu_{1,87}Pb_{0,28}Ag_{0,1})[Te₃Se_{0,46}]; *теллуроселениды висмута и свинца Unnamed (Pb-Bi-Se-S-Te) (PbBi)₈[Se,S]₃Te₅; Pb₂Bi₂(Se,S)₃Te₂*, так и в виде изоморфной примеси в пирите, золоте, кавацулите, самородном теллуре и др. (рис. 3).

Примечательной особенностью «медной минерализации с золотом, сопровождающейся обильным количеством разнообразных TBS-микроэлементов», в том числе пока неизвестных, является их тесная связь с хлором, который визуализируется под электронным микроскопом в виде тонкой поверхностной «пленки» (рис. 3, ж, з; рис. 4).

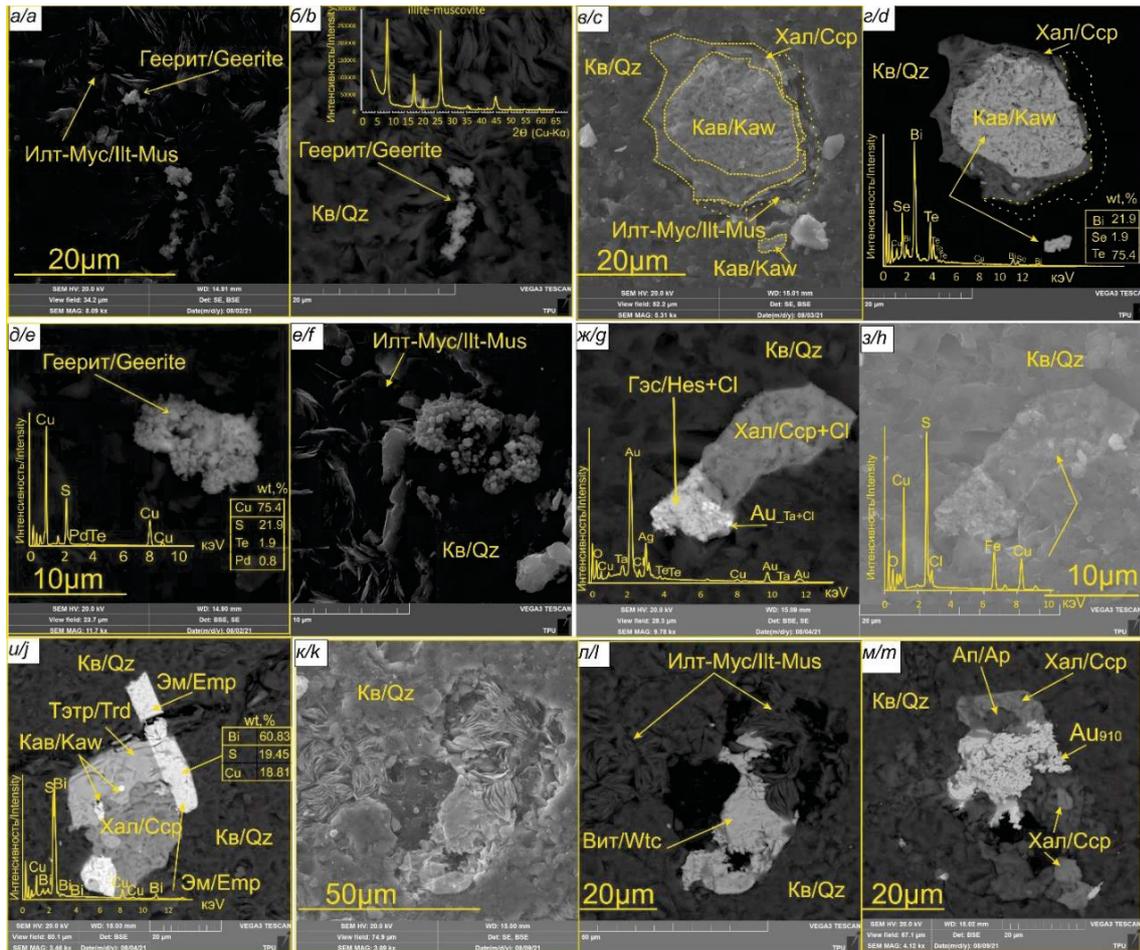


Рис. 3. Микрофотографии полированных шлифов и ашлифов метасоматитов, рудовмещающих «медную минеральную ассоциацию с золотом и TBS-микроэлементами» во вторичных (а, в, е, з, к) и обратно-отражённых (б, г, д, и, л, м) электронах сканирующего электронного микроскопа. Вкрапленные зерна геерита в ассоциации с иллит-мусковитом (Илт-Мус) (а, б, д, е); кавазулитом (Кав), оконтуренный оторочкой халькопирита (Хал) на границе с иллит-мусковитом (Илт-Мус) в кварце (Кв) (в, г); Гессит (Гес) в ассоциации с халькопиритом (Хал) и самородным золотом (Au), в котором отмечается примесь тантала (Ta) до 3,7 вес. %, покрытые пленкой Cl и O (ж, з); совместные сростания игольчатого эмлектиита (Эм) с тетраэдритом (Тэтр) (Тэтр/Трд), кавазулитом (Кав) и халькопиритом (Хал) в кварце (Кв) (и); виттиченит (Вит) в тесном сростании с иллит-мусковитом (Илт-Мус) (к, л); совместная ассоциация халькопирита (Хал) и самородного золота (Au₉₁₀) с апатитом (An), обогащенным фтором (F) (м)

Fig. 3. Micrographs of polished sections of altered rocks, containing the ore-bearing «copper mineral association with gold and TBS-trace elements» in secondary (a, c, f, h, k) and back-scattered (b, d, e, g, j, l) electrons of a scanning electron microscope. Disseminated grains of geerite in association with illite-muscovite (Ilt-Mus) (a, b, d, e); kawazulite (Kaw) contoured by a rim of chalcopyrite (Ccp) at the boundary with illite-muscovite (Ilt-Mus) in quartz (Qz) (c, d); Hessite (Hes) in association with chalcopyrite (Ccp) and native gold (Au), in which there is an admixture of tantalum (Ta) up to 3.7 wt. %, covered with a film of Cl and O (g, h); joint intergrowths of acicular emplektite (Em) with tetrahedrite (Trd), kawazulite (Kaw) and chalcopyrite (Ccp) in quartz (Qz) (i); wittichenite (Vit) in close intergrowth with illite-muscovite (Ilt-Mus) (k, l); joint association of chalcopyrite (Ccp), native gold (Au₉₁₀) with F-enriched apatite (Ap) (m)

Флюидный режим

Флюидный режим Бараньевского месторождения определялся по результатам изучения включений в зернистом и эвгедральном кварце и кальците.

Эвгедральный кварц характеризуется зональным строением (рис. 5, а). Для центральных зон отмечается наличие групп изометричных двухфазных включений размером от 2 до 15 мкм. В них в различных количественных соотношениях присутствуют жидкая и газообразная фазы (рис. 5, б, в). Эпизодически среди двухфазных включений диагностируются включения, содержащие в жидкой фазе твердую. Облик кристаллической

фазы из трехфазных включений характеризуется кубическим габитусом, что соответствует минералу соли (галлиту). Включениям из центральной части кварцевых зерен свойственна невысокая концентрация солей (0,5...0,9 мас. % экв. NaCl). Включения гомогенизируют в жидкую фазу при температурах 225...305 °С (таблица).

На удалении от центральной части зерна, особенно в новой зоне роста, флюидные включения имеют неправильную форму (рис. 5, г, д). В своем составе содержат две фазы – жидкую и газообразную. Размер включений от 5 до 20 мкм. Включения неправильной формы также характеризуются невысокой солено-

стью – 0,5...0,7 мас. % экв. NaCl. Температура гомогенизации в жидкую фазу изменяется в интервале

225...260 °С. Температура эвтектики всех включений составляет (29...35) °С.

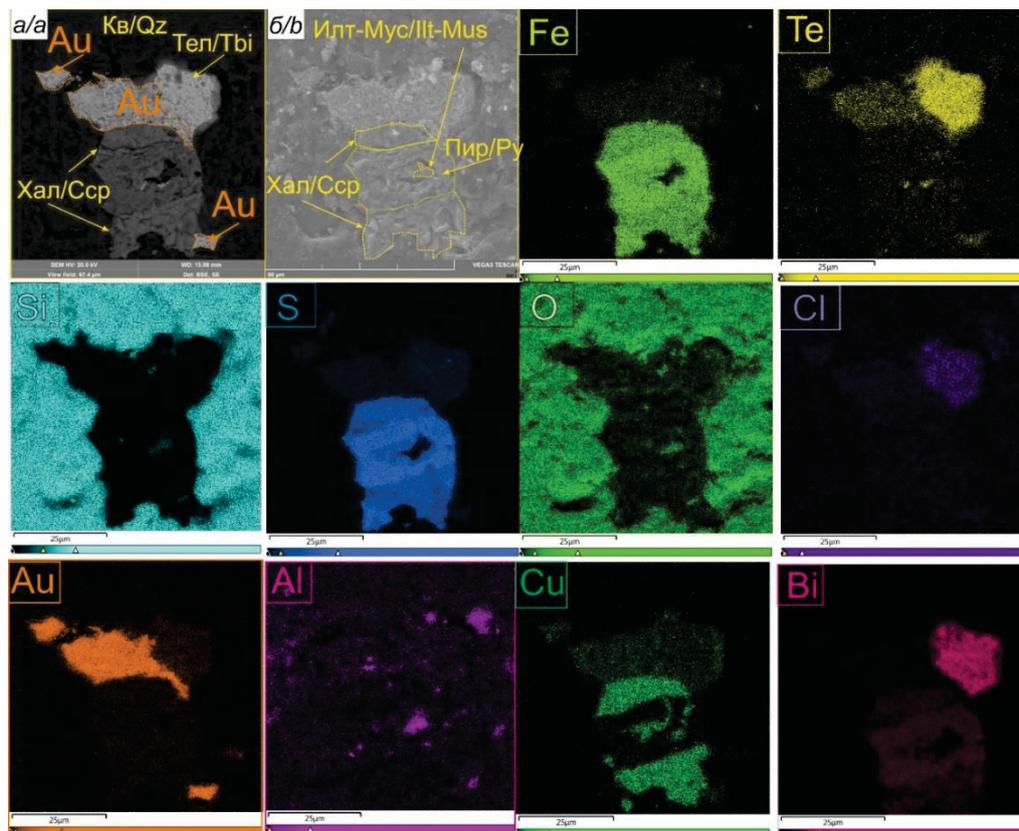


Рис. 4. Микрофотография анилифа в обратно-отражённых (а) и вторичных (б) электронах сканирующего электронного микроскопа и карты элементного состава, демонстрирующие совместную минеральную ассоциацию золота (Au), теллуровисмутита (Тел), халькопирита (Хал) и пирита (Пир) с иллит-мусковитом (Илт-Мус) в кварце (Qz)

Fig. 4. Micrograph of a polished section in backscattered (a) and secondary (b) electrons of a scanning electron microscope and a map of the elemental composition demonstrating the joint mineral association of gold (Au), tellurobismuthide (Tbi), chalcopyrite (Ccp) and pyrite (Py) with illite-muscovite (Ilt-Mus) in quartz (Qz)

Флюидные включения в кальците, как правило, имеют ромбовидную форму отрицательных кристаллов, что указывает на их первичное возникновение. Включения крупные (5...15 мкм), двухфазные. Температура гомогенизации включений в кальците изменяется в узком интервале температур 245...267 °С. Температура эвтектики (25...32) °С. Соленость растворов также невысокая (0,5...1,2 мас. % экв. NaCl), но повышена по сравнению с включениями в кварце.

Обсуждение результатов

Особенности эпитермального типа оруденения Бараньевского месторождения

Эпитермальные месторождения золота чрезвычайно сложны и разнообразны. По составу гипогенных сульфидов они условно делятся на три типа: восстановительно-щелочные, малосульфидные (LS-тип), субнейтральные, средне-сульфидные (HS-тип) и кислотно-сульфатные, высоко-сульфидные (HS-тип) [8]. Наиболее контрастно проявляют себя два крайних типа: LS и HS-типы.

Гипогенные сульфиды в HS-типе обогащены медью и представлены халькопиритом, энаргитом (Cu_3AsS_4), фаматинитом (Cu_3SbS_4), люционитом (Cu_3AsS_4), борнитом (Cu_5FeS_4) и гипогенным ковеллином (CuS). Ме-

таллы, находящиеся в ассоциации с этими сульфидами представлены Bi, Sb, Mo, Sn, Zn, Te (Hg) [4].

Для LS-типа нехарактерно обогащение сульфидами (в большинстве случаев менее 5 об. %), как правило, они представлены сульфидами полиметаллов: галенитом, сфалеритом, из медьсодержащих сульфидов встречается в основном халькопирит, в меньшей степени сульфосоли меди: тетраэдрит. Металлы, характерные для LS-типа: Mo, Sb, As (Te, Se, Hg) [4].

По ассоциации сульфидов и металлов, обнаруженных в исследуемых образцах Бараньевского месторождения, наблюдается, с одной стороны, отсутствие типичных для HS-типа месторождений высокомедистых сульфидов: энаргита, фаматинита, люционита, с другой стороны, помимо халькопирита встречается борнит и геерит, возможно, гипергенного или низкотемпературного генезиса, широко распространены висмут-содержащие минералы: виттехенит (Cu_3BiS_3), эмлектит ($CuBiS_2$), михараит ($PbCu_4FeBiS_6$), айкинит ($CuPbBiS_3$), весьма специфичные для LS-типа. Однако обильное количество рассеянного Se – характерного элемента LS-типа – свидетельствует о наличии признаков этого типа месторождений.

Таблица. Результаты термометрических исследований флюидных включений Бараньевского Au-Ag эпitherмального месторождения

Table. Results of thermometric studies of fluid inclusions in the Baranyevskoe epithermal Au-Ag deposit

Номер образца Sample number	Тип включения Type of inclusions	Количество замеров Number of measurements	$T_{\text{гом}}$	$T_{\text{эвт}}$	$T_{\text{пл. льда}}$	Соленость растворов, мас. % NaCl экв Salinity, wt. % NaCl eq.
			$T_{\text{ном}}$	°C		
Бар. 11 Bar 11	из центральных частей зерен from central parts of grains	10	300...265	-29...-32	-0,1...-0,6	0,5...0,9
	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	5	270...240	-27...-35	-0,1...-0,4	0,5...0,7
Бар. 13 Bar 13	из центральных частей зерен from central parts of grains	6	280...269	-29...-26	-0,1...-0,4	0,5...0,7
Бар. 13/1 Bar 13/1	из центральных частей зерен from central parts of grains	4	280...249	-28...-25	-0,1...-0,2	0,5
	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	4	230...225	-29...-26	-0,1...-0,5	0,5...0,8
Бар. 14 Bar 14	из центральных частей зерен from central parts of grains	12	305...265	-25...-35	-0,1...-0,5	0,5...0,6
	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	6	260...225	-24...-29	-0,1...-0,2	0,5
Бар. 17 Bar 17	из зон роста неправильной формы from growth zones of irregular shape	4	270...264	-25...-28	-0,1...-0,5	0,5...0,6
Бар. 12 Bar 12	одиночные крупные в центре зерен кварца single large in the center of quartz grains	3	254...242	-28...-30	-0,2...-0,3	0,5...0,6
	неправильной формы shape inclusions	4	250...243	-28...-25	-0,1...-0,3	0,5...0,6
Бар. 18 Bar 18	изометричные в кальците isometric in calcite	22	267...245	-25...-32	-0,1...-0,8	0,5...1,2

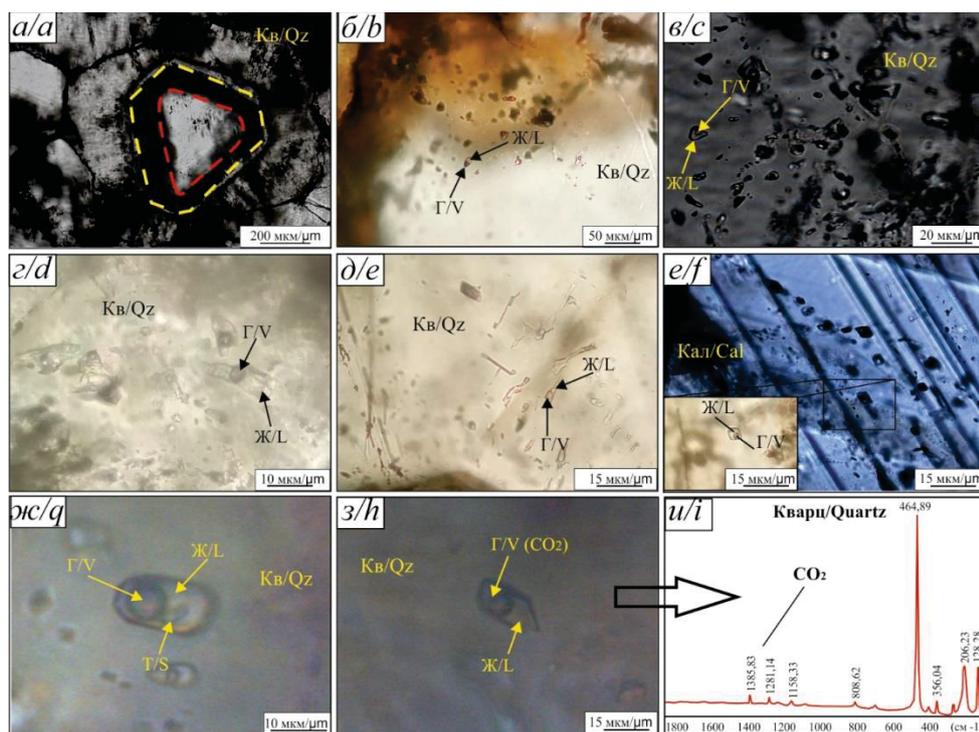


Рис. 5. Микрофотографии флюидных включений в кварце и кальците: а) общий вид кварцевых зерен с хорошо проявленными зонами роста (красный – центральная часть зерна; желтый – зона приближенная к периферии кварцевого зерна); б, в) флюидные включения из центральной части кварцевых зерен; г, д) включения неправильной формы из зоны б; е) ромбовидные включения из кальцита; ж) трехфазное включение из центральной части зерна; з) двухфазные включения, содержащие CO₂; и) результаты исследования газовой фазы методом Раман-спектроскопии; Г – газообразная фаза, Ж – жидкая фаза, Т – твердая фаза

Fig. 5. Microphotographs of fluid inclusions in quartz and calcite: a) general view of quartz grains with well-developed growth zones (red – the central part of the grain; yellow – the zone close to the periphery of the quartz grain); b, c) fluid inclusions from the central part of quartz grains; d, e) inclusions of irregular shape from zone b; f) rhomboidal inclusions from calcite; g) three-phase inclusion from the central part of the quartz grain; h) two-phase inclusions containing CO₂; i) results of the study of the gas phase by Raman spectroscopy; V – vapor phase, L – liquid phase, S – solid phase

Также критические различия между эпитеpmальными месторождениями оцениваются по наличию или отсутствию конкретных минералов и/или комплекса минералов [24–29]. Для LS-типа характерно отсутствие *энаргита* и *висмут-содержащих минералов*, в HS-типе не встречается *адуляр* [27]. В нашем случае присутствуют в обильном количестве висмутовые разности, что отличает Бараньевское месторождение от большинства классических месторождений LS-типа и является его специфической особенностью.

Существует классификация месторождений золота по составу околорудных метасоматов и/или по господствующим жильным минералам [4–9, 24–27].

Так, для LS-типа наиболее типичные жильные минералы – *кварц* и *карбонат*, иногда *адуляр* и *серицит*, для HS-типа характерны *кварц*, *гипогенный алуниит* и обильное количество *каолинита*, на глубоких горизонтах – *пиррофиллит*, а также другие сульфаты, для IS-типа главными жильными минералами выступают *кварц* и *иллит*, при подчиненной роли карбонатов, преимущественно *родохрозита* и *кальцита* [4–6, 28]. По набору жильных минералов: *кварц* и *иллит-мусковит* с незначительным количеством *кальцита*, рассматриваемая минеральная ассоциация Бараньевского месторождения может быть отнесена как к LS-, так и к промежуточному IS-типу. Широко распространенные иллитовые изменения в месторождениях IS-типа показывают менее кислую природу флюидов. Согласно [30] pH аргиллизитовых изменений HS-типа находится в диапазоне 4–6, в то время как филлизиты (серицит-кварц-пирит) формируются в диапазоне pH 5–6, подразумеваемая слабокислые жидкости [27].

По изотопным данным [27] для LS-типа основным рудным флюидным потоком выступают метеорные воды и слабосоленые растворы, для HS-типа, напротив, источник руды – первичный магматический флюид, обладающий повышенной соленостью, однако это условие выполняется не всегда, и для IS-типа характерно смешение метеорных вод с магматическим флюидом, вариация солености растворов при этом может быть значительной, чаще это слабосоленый флюид [28]. Однако соленость флюида является величиной непостоянной и может меняться от типа к типу, больше отражая условия его осаждения, нежели принадлежность к тому или иному типу [31]. Полученные нами данные по изучению газово-жидких включений в *кварце* и *кальците* показывают невысокую соленость растворов (0,5...1,2 мас. % экв. NaCl), участвующих при рудообразовании, что может быть свойственно месторождениям любого типа [26, 27, 31] и в целом согласуется с полученными ранее данными по Бараньевскому месторождению [18].

Согласно данным [27] основная масса руды в эпитеpmальных месторождениях откладывается в температурный диапазон 200–300 °C, что согласуется с полученными нами данными (225...305 °C) и более ранними результатами [18].

С учетом оценки полученных данных по изучению флюидных включений 200–300 °C можно предполагать, что Bi, согласно экспериментальным данным

[17], находится в виде $\text{BiCl}_3(\text{aq})$ (III) комплекса при $T \geq 200$ °C, а Te транспортируется в большинстве природных гидротермальных систем через водные комплексы H_3TeO_3^+ и H_2TeO_3 .

По всей видимости, золото и попутные микроэлементы могли переноситься в виде хлоридных и водных соединений [17], а также при участии углекислоты. Преобладание хлоридных растворов над сульфидными, по данным [27], – характерный признак LS-типа месторождений.

Сравнительная характеристика гипогенных сульфидов и их аналогов со схожими минеральными ассоциациями других эпитеpmальных систем

На основе проведения сравнительной характеристики по набору и вещественному составу гипогенных сульфидов и их аналогов со схожими минеральными ассоциациями различных эпитеpmальных месторождений было обнаружено, что изучаемая авторами минеральная ассоциация Бараньевского месторождения имеет ряд общих черт с эпитеpmальной стадией порфирового м. Малмыжское [32], третьей рудной стадией Рэксовского рудного поля (Венгрия) [33], минеральными ассоциациями группы золото-серебряных месторождений Саммитвиля (Колорадо) [34, 35], м. Перама-Хилл (Греция) [36], м. Джилингтоу Южно-Китайского складчатого пояса [37], Au-Ag формацией Камчатки LS-типа [38].

Схожие типоморфные особенности гипогенных сульфидов и их аналогов изучаемой «медной минеральной ассоциации» Бараньевского месторождения и наложенной минеральной ассоциации м. Малмыжского третьей стадии проявляются в следующих минералах: *пирит*, *галенит*, *самородное золото*, *тетрадимит*, *кавацулит*.

Пирит (FeS_2) м. Малмыжского характеризуется примесью меди (до 1,4 мас. % и мышьяка от 0,3 до 3,4 мас. %) (n=35). При изучении авторами «медной рудной минерализации» Бараньевского месторождения, сопровождающейся TBS-минеральной ассоциацией, также была установлена примесь меди в *пирите*, до 0,9 мас. %, и примесь мышьяка до 3,2 мас. % (n=50), в опубликованных ранее работах примесь мышьяка в *пирите* Бараньевского месторождения достигала 7,4 мас. % (n=12) [18]. Наличие примеси мышьяка в *пирите* характерно и для Au-Ag формации месторождений LS-типа, локализованных как в пределах п. Камчатка (м. Асачинское) [38], так и за его пределами (м. Понгкор, Индонезия) [39].

Галенит (PbS), обогащенный *селеном*, редко содержащий примесь *теллура* до 0,7 мас. % (n=10) (м. Малмыжское), до 1,16 мас. % (n=5) (м. Бараньевское) и *серебра* до 2,7 мас. % (n=6) (м. Малмыжское), до 4,0 мас. % (n=5) (м. Бараньевское), предположительно, содержит *селен* в виде изоморфной примеси, а остальные элементы в виде механической. Авторы объясняют появление в спектре серебра и теллура микровключениями *гессита* (AgTe) – распространенного теллурида в обоих объектах. Селен-содержащий *галенит* также характерен для Au-Ag формации месторождений LS-типа (м. Асачинское [38]).

В результате исследования химического состава *самородного золота (Au)*, наряду с постоянной примесью серебра, в м. Малмыж обнаруживается примесь *ртути* до 4,2 мас. % (n=2), *теллура* до 0,4 мас. %, (n=4) и *меди* (n=6). В Бараньевском месторождении отмечается примесь *меди* до 3,71 мас. % (n=4), *молибдена* до 11,76 мас. % (n=2), *тантала* до 3,57 мас. % (n=3) и *теллура* до 8,61 мас. % (n=4) %. Однако форма золота скелетная, губчатая и ячеистая также встречается в пределах Au-Ag формации месторождений LS-типа Камчатки [38].

Согласно данным [32] третья рудная стадия минерализации в м. Малмыжское представлена эпигенетической ассоциацией минералов эпитермальной стадии, связанной с кварц-серичитовым метасоматозом и концентрированием благородных металлов, блеклых руд, теллуридов, селенидов, поздних генераций халькопирита, пирита, борнита и халькозина [32].

Ассоциация *кавацунит/тетрадимит (Bi₂(Te,Se,S)₃) – золото (Au)* в м. Перама-Хилл предполагает, что она образовалась из сульфидного расплава в системе Bi-Au-S-Se-Te, когда Au было экстрагировано из рудообразующей жидкости при повышенных температурах. Наличие *теллуридов*, а также минералов, содержащих Bi и Sn, в рудной системе совместимо с прямым осаждением металлов из паровой фазы дегазирующего магматического тела [36]. Подобные последовательности минералообразований характерны для ряда месторождений Греции не только в пределах Перама Хилл [36], а также м. Пейфа и описываемого выше Ресковского рудного поля (Венгрия) [33].

Au-Te-Bi-Pb-Zn эпитермальная минерализация отмечена на золоторудном эпитермальном м. Джиллингтоу (Zhilingtou) Южно-Китайского складчатого пояса [37].

Согласно данным [18] Бараньевское месторождение по золото-блеклорудно-кварцевой минеральной ассоциации, к которой относится исследуемая в данной работе «медная минерализация», обогащенная TBS-микроэлементами, сопоставляется с эпитермальными месторождениями Кураминского рудного района Узбекистана (м. Кайрагач). В то же время, по данным [40], м. Кайрагач совместно с золото-теллуридным м. Кочбулак локализованы в метасоматически-измененных отложениях андезит-дацитового состава среднего и позднего карбона (C₂₋₃) и приурочены к Караташской кальдере. По данным [41, 42] оба месторождения представляют собой приповерхностную часть порфирово-эпитермальной рудообразующей системы, на более глубоких уровнях которой формируется Au-Cu-Mo-порфировое оруденение. Интересный факт, что на м. Кайрагач выделено две рудные зоны северо-восточного простирания: Диаба-

зовая и Первая. При этом Диабазовая зона содержит *пирит*, *высокопробное самородное золото*, *разнообразные Vi-сульфосоли*, *блеклые руды*, включая голдфилдит ($Cu_{12}(Te,Sb,As)_4S_{13}$), а также *теллуриды*, *селениды* и *Cu-сульфостаннаты*. Сульфостаннаты Бараньевского месторождения также детально описаны в работе [18]. По характеристическим признакам рудные тела м. Кайрагач отнесены к HS-типу [41]. При этом Первая рудная зона характеризуется иными минералами: *пиритом*, *халькопиритом*, *электрумом*, *кюстелитом (Ag₃Au)*, *акантитом (Ag₂S)*, *полибазитом (Ag,Cu)₁₆Sb₂S₁₁*) и *ялтаитом (Ag₃CuS₂)*, и рассматривается [41] как LS-тип эпитермального оруденения. Таким образом, в пределах одного объекта на разных участках наблюдаются разные типы оруденения. Аналогичная картина описывается и в месторождениях Ирана [43] и Турции [44].

Выводы

Изучение вещественного состава «медной минеральной ассоциации» Бараньевского эпитермального месторождения позволило сформулировать следующие выводы:

1. Основными рудовмещающими породами для «медной минеральной ассоциации с TBS-микроэлементами и золотом» являются иллитовые/иллит-мусковитовые *кварциты* с незначительным содержанием кальцита и плагиоклаза (не более 10 %).
2. Преобладающими гипогенными сульфидами являются халькопирит, пирит с примесью Cu (до 0,9 мас. %), висмутовые сульфосоли, теллуроселениды Bi и Pb, селен-содержащий галенит (до 8,5 мас. %), теллуриды золота и серебра, теллуриды висмута, теллуриды меди, самородное высокопробное ячеистое золото (Au₉₂₀₋₉₈₀).
3. Включения в кварце гомогенизируют в жидкую фазу при температурах 225...305 °С, в кальците в более узком интервале температур – 245...267 °С. Соленость растворов при этом невысокая и изменяется в пределах 0,5...1,2 мас. % экв. NaCl.
4. Учитывая полученный температурный диапазон и экспериментальные данные [17], а также зафиксированные нами трехфазные включения с твердой фазой в виде изометричных правильных кристаллов (предположительно, хлорида натрия) и фиксацию Cl-пленки с помощью ЭДС-детектора в ассоциации с перечисленными минералами (рис. 4), авторы предполагают, что Bi мог переноситься в виде BiCl₃(aq) (III), а Te – через водные комплексы H₃TeO₃⁺ и H₂TeO₃. При этом важную роль в процессе формирования руды играли как хлоридные растворы, так и уголекислота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lindgren W. Mineral deposits. – New York; London: McGraw-Hill Book Company, 1933. – 930 p.
2. White D.E. Thermal springs and epithermal ore deposits // Economic Geology. – 1955. – V. 55. – P. 99–154.

3. Henley R.W. Epithermal deposits in volcanic terranes // Gold Metallogeny and Exploration. – Glasgow: Blackie, 1991. – P. 133–164.
4. Sillitoe R.H. Epithermal models, genetic types, geometrical controls and shallow features // Mineral Deposits Division, Special Paper. – Saint John's: Geological Association of Canada, 1993. – P. 403–417.

5. White N.C., Hedenquist J.W., Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration // SEG Newsletter. – 1995. – V. 23. – P. 1–9.
6. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration / J.W. Hedenquist, E. Izawa, A. Arribas, N.C. White // Resource Geology. – 1996. – V. 1. – P. 1–15.
7. Hedenquist J.W., Arribas R.A. Exploration for epithermal gold deposits // Reviews in Economic Geology. – 2000. – V. 13. – P. 245–277.
8. Sillitoe R., Hedenquist J. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits // Society of Economic Geologists Special Publication – 2003. – V. 10. – P. 315–343.
9. Taylor B.E. Epithermal gold deposits // Mineral Deposits of Canada: a synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods / Ed. by W.D. Goodfellow. Mineral Deposits Division, Special Publication. – Saint John's, NL, Canada: Geological Association of Canada, 2007. – V. 5. – P. 113–139.
10. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems / H.M. Helmy, C. Ballhaus, J. Berndt, C. Bockrath, C. Wohlgemuth-Ueberwasser // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2007. – V. 153. – P. 577–591.
11. Hybrid nature of the platinum group element chromite-rich rocks of the Noril'sk 1 intrusion: genetic constraints from Cr spinel and spinel-hosted multiphase inclusions / I.F. Chayka, V.S. Kamenetsky, L.M. Zhitova, A.E. Izokh, N.D. Tolstykh, A. Abersteiner, B.M. Lobastov, T.Y. Yakich // Economic Geology. – 2020. – V. 115. – P. 1321–1342.
12. Contact metamorphic and metasomatic processes at the Kharalakh intrusion, Oktyabr'skoe deposit, Noril'sk-Talnakh ore district: application of LA-ICPMS dating of perovskite, apatite, garnet and titanite / A.E. Marfin, A.V. Ivanov, V.S. Kamenetsky, A. Abersteiner, T.Y. Yakich // Economic Geology. – 2020. – V. 115. – P. 1213–1226.
13. Speciation of aqueous tellurium(IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition / P.V. Grundler, J. Brugger, B.E. Etschmann, L. Helm, W. Liu, P.G. Spry, Y. Tian, D. Testemale, A. Pring // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2013. – V. 120. – P. 298–325.
14. Tsumoite and associated tellurides from the Au deposit Libčice near Nový Knín, Czech Republic: mineralogy and genetic significance / J. Sejkora, J. Litochleb, J. Plášil, B. Bureš // Journal of Geosciences. – 2009. – V. 54. – P. 73–82.
15. Ciobanu C.L., Cook N.J., Spry P.G. Telluride and selenide minerals in gold deposits – How and why? // Mineralogy and Petrology. – 2006. – V. 87. – P. 163–169.
16. Conditions of formation of Au–Se–Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoyvayam ore field), Kamchatka, Russia / N. Tolstykh, A. Vymazalová, M. Tuhý, M. Shapovalova // Mineralogical Magazine. – 2018. – V. 82. – P. 649–674.
17. The role of Te(IV) and Bi(III) chloride complexes in hydrothermal mass transfer: An X-ray absorption spectroscopic study / B.E. Etschmann, W. Liu, A. Pring, P.V. Grundler, B. Tooth, S. Borg, D. Testemale, D. Brewé, J. Brugger // Chemical Geology. – 2016. – V. 425. – P. 37–51.
18. The gold mineralization of the Baranyevskoe Au–Ag epithermal deposit in Central Kamchatka / N. Tolstykh, D. Bukhanova, M. Shapovalova, A. Borovikov, M. Podlipsky // Minerals. – 2021. – V. 11. – P. 1–23.
19. Большаков Н.М., Газизов Р.Б., Варганян С.С. Геологическая и минералогическая особенности золото-серебряного Тымлатского рудного узла Камчатки // Руды и металлы. – 2010. – Т. 4. – С. 37–42.
20. Epithermal mineralization of the Zolotoye ore field in Central Kamchatka, Russia. Resource geology / V.M. Okrugin, A.M. Okrugina, E.D. Andreeva, R. Takahashi, H. Matsueda, S. Ono // 57th Annual Meeting of Soc. Resour. Geol. – Tokyo: Japan, 2007. – P. 80–82.
21. Exploration tools for linked porphyry and epithermal deposits: Example from the Mankayan intrusion-centered Cu–Au district, Luzon, Philippines / Z. Chang, J.W. Hedenquist, N.C. White, D.R. Cooke, M. Roach, C.L. Deyell, J. Jr. Garcia, J.B. Gemmill, S. McKnight, A.L. Cuisson // Economic Geology. – 2011. – V. 106. – P. 1365–1398.
22. Ore-forming ages and sulfur isotope study of hydrothermal deposits in Kamchatka, Russia / R. Takahashi, H. Matsueda, V.M. Okrugin, N. Shikazono, S. Ono, A. Imai, E.D. Andreeva, K. Watanabe // Resource Geology. – 2012. – V. 63. – P. 210–223.
23. Шеймович В.С., Патока М.Г. Геологическое строение зон активного кайнозойского вулканизма. – М.: ГЕОС, 2000. – 208 с.
24. Cherkasova (Yakich) T., Kucherenko I., Abramova R. Rear polymetallic zone of near-veined metasomatic aureole in mesothermal Zun-Holba gold deposit (Eastern Sayan) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27: Problems of Geology and Subsurface Development.
25. Estimating gold-ore mineralization potential within Topolninsk ore field (Gorny Altai) / T. Timkin, V. Voroshilov, O. Askanakova, T. Cherkasova, A. Chernyshov, T. Korotchenko // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2015. – V. 27: Problems of Geology and Subsurface Development.
26. Гидротермально-метасоматическая зональность, флюидный режим, и типы золотого оруденения участков Эми и Елена эпitherмального рудного поля Светлое (Хабаровский край) / Д.В. Левочская, Т.Ю. Якич, Д.В. Лесняк, Ю.С. Ананьев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 10. – С. 17–32.
27. Heald P., Foley N.K., Hayba D.O. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types // Economic Geology. – 1987. – V. 82. – P. 1–26.
28. A review of intermediate sulfidation epithermal deposits and sub-classification / L. Wang, K.Z. Qin, G.X. Song, G.M. Li // Ore Geology Reviews. – 2019. – V. 107. – P. 434–456.
29. Mineralogy of the Svetloye epithermal district, Okhotsk-Chukotka volcanic belt, and its insights for exploration / T.Yu. Yakich, Y.S. Ananyev, A.S. Ruban, R.Y. Gavrillov, D.V. Lesnyak, D.V. Levochskaya, O.V. Savinova, M.A. Rudmin // Ore Geology Reviews. – 2021. – V. 136. – 104257.
30. Corbett G.J., Leach T.M. Southwest Pacific rim gold–copper systems: structure, alteration and mineralization. – Littleton: Society of Economic Geologists Special Pu, 1998. – 236 p.
31. Roedder E. Interpretation and utilization of inclusion measurements – compositional data on liquid and gas inclusions // Reviews in Mineralogy. – 1984. – V. 12. – P. 221–250.
32. Буханова Д.С. Минералогическо-геохимические особенности Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения, Хабаровский край: дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Петропавловск-Камчатский, 2020. – 200 с.
33. Ore mineralogy and fluid inclusion constraints on the temporal and spatial evolution of a high-sulfidation epithermal Cu–Au–Ag deposit in the Reesk ore complex, Hungary / Á. Takács, F. Molnár, J. Turi, A. Moggessie, J.C. Menzies // Economic Geology. – 2017. – V. 112. – P. 1461–1481.
34. Steven T.A., Ratte J.C. Geology and ore deposits of the Summitville District, San Juan Mountains, Colorado, United States Geological Survey Professional Paper. – Washington, NL, Canada: Geological Association of Canada, 1960. – V. 343. – 70 p.
35. Stoffregen R. Genesis of acid-sulfate alteration and Au–Cu–Ag mineralization at Summitville, Colorado // Economic Geology. – 1987. – V. 82. – P. 1575–1591.
36. Mineralogy and geochemical environment of formation of the Perama Hill high-sulfidation epithermal Au–Ag–Te–Se deposit, Petrota Graben, NE Greece / P.C. Voudouris, V. Melfos, P.G. Spry, R. Moritz, C. Papavassiliou, G. Falalakis // Mineralogy and Petrology. – 2011. – V. 103. – P. 79–100.
37. Geology and fluid inclusion geochemistry of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu–Au deposit, Fujian Province, SE China: implication for deep exploration targeting / J. Zhong, Y.-J. Chen, J. Chen, J.-P. Qi, M.-C. Dai // Journal of Geochemical Exploration. – 2018. – V. 184. – P. 49–65.
38. Некрасов И.Я. Генезис Асачинского вулканогенного золотого месторождения на Камчатке // Доклады РАН. – 1996. – Т. 348. – № 1. – С. 94–96.
39. Warmada I.W., Lehmann B. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold–silver deposit, West Java, Indonesia // The Canadian Mineralogist. – 2003. – V. 41. – P. 185–200.
40. Изохронное Rb–Sr датирование процессов позднепалеозойского эпitherмального рудогенеза на примере месторождения золота Кайрагач (Кураминский рудный район, Срединный Тянь-Шань) / И.В. Чернышев, В.А. Коваленкер, Ю.В. Гольцман,

- О.Ю. Плотинская, Э.Д. Баирова, Т.И. Олейникова // Геохимия. – 2011. – Т. 2. – С. 115–128.
41. Ore mineralogy, fluid inclusions, age and isotopic characteristics of the Late Paleozoic high-sulphidation epithermal gold-telluride deposits in the Kurama Mountains, Middle Tien Shan / V.A. Kovalenker, I.V. Chernyshev, O.Yu. Plotinskaya, V.Yu. Prokofev // Gold-Silver-Telluride Deposits of the Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania. Guidebook of the International Field Workshop of IGCP project 486. – Alba Iulia, Romania: IAGOD Guidebook Series 12, 2004. – P. 239–241.
42. Минералогия, геохимия и генезис золото-сульфидно-селенидно-теллуридных руд месторождения Кайрагач (Республика Узбекистан) / В.А. Коваленкер, О.Ю. Плотинская, В.Ю. Прокофьев, Ю.Л. Гертман, Р.И. Конеев, В.В. Поморцев // Геология рудных месторождений. – 2003. – Т. 45. – № 3. – С. 195–227.
43. The Chah-Mesi epithermal Cu-Pb-Zn-(Ag-Au) deposit and its link to the Meiduk porphyry copper deposit, SE Iran: evidence from sulfosalt chemistry and fluid inclusions / F. Altenberger, J.G. Raith, R.J. Bakker, A. Zarasvandi // Ore Geology Reviews. – 2022. – V. 142. – 104732.
44. Rabayrol F., Hart C.J.R. Petrogenetic and tectonic controls on magma fertility and the formation of post-subduction porphyry and epithermal mineralization along the late Cenozoic Anatolian Metallogenic Trend, Turkey // Mineralium Deposita. – 2020. – V. 56. – P. 279–306.

Поступила 26.09.2022 г.

Прошла рецензирование 25.10.2022 г.

Информация об авторах

Якич Т.Ю., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Буханова Д.С., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Синкина Е.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Сарсекеева Э.М., геолог рудника Нурказган, филиал ТОО «Корпорация Казахмыс» – ПО «Карагандацветмет».

Левочская Д.В., аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета; начальник отдела поисковых работ Хабаровского филиала АО «Полиметалл УК».

Николаева А.Н., инженер, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Максимов П.Н., учебный мастер, аспирант отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Кутырев А.В., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Жегунов П.С., младший научный сотрудник Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН.

Рудмин М.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 552.113

MINERAL FEATURES OF THE COPPER ASSOCIATION OF THE BARANEVSKOE EPITHERMAL DEPOSIT (CENTRAL KAMCHATKA)

Tamara Yu. Yakich¹,
cherkasovatu@tpu.ru

Daria S. Bukhanova²,
dasha-snejinka@yandex.ru

Ekaterina A. Sinkina¹,
vea@tpu.ru

Elmira M. Sarsekeeva³,
elmiras0710@gmail.com

Darya V. Levochskaya^{1,4},
levochskayaDV@polymetal.ru

Anastasiya N. Nikolaeva¹,
nikolaevaanastas759@gmail.com

Prokopi N. Maximov¹,
pnm1@tpu.ru

Anton V. Kutyrev²,
anton.v.kutyrev@gmail.com

Pavel S. Zhegunov²,
pavel.zhegunov@bk.ru

Maxim A. Rudmin¹,
rudminma@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Institute of Volcanology and Seismology,
9, Piip boulevard, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006, Russia.

³ Nurkazgan mine, Kazakhmys Corporation LLP – PA Karagandatsvetmet,
12, Abay street, Karaganda, 100000, Republic of Kazakhstan.

⁴ JSC Polymetal Management, Khabarovsk branch,
18, Muravev-Amursky street, Khabarovsk, 680000, Russia.

The relevance of this study is determined by lack of information of the behavior and accumulation of non-conventional metals (-oids), such as tellurium, bismuth, selenium (TBS-microelements), involved in modern industries, as well as the limited information about deposits, in which they are able to accumulate significant concentrations, including in association with native gold. Such objects are represented by some epithermal deposits. Russia's share in the total balance of these deposits accounts for a negligible number, although in some regions, such as the Arctic, Siberian and Far East, they have a significant role. **The key task** of this research is to investigate the material composition and conditions of gold and TBS-microelements formation in an exotic for the low sulfidation type «copper mineral association» of the Baranyevskoe Au-Ag epithermal deposit (Central Kamchatka). The objects of the research are ores and their host altered rocks in the form of core-, hand-and-chip-samples.

Research methods. Minerals, ores, and host altered rocks were studied by electron and optical microscopy, as well as by X-ray diffraction analysis, microthermometry, Raman and infrared spectroscopy. To determine the temperatures of phase transitions, salinity and composition of gas-liquid inclusions, microthermometry and Raman spectrometry of bipolished plates were carried out.

It was established that the main volume of the «copper mineral association» with gold enriched in tellurium, selenium, bismuth is associated with illite-muscovite quartz formed in modern altered rocks of late Miocene–Holocene age. The composition of copper mineralization is represented by copper sulfides (geerite (Cu₈S₅), sometimes with impurities of Pd (up to 0,8 wt. %) and Te (up to 1,9 wt. %), chalcopyrite, bornite, tetrahedrite fahlore with Bi impurities (up to 11,16 wt. %), wittechenite (Cu₃BiS₃), emplectite (CuBiS₂), miharaite (PbCu₄FeBiS₈), aikinite (CuPbBiS₃), finegrade gold (Au_{920–980}), gold and silver tellurides, telluro-selenides Bi and Pb, including non-stoichiometric (unknown), to a lesser extent, pyrite sporadically enriched in Cu (up to 0,9 wt. %), galena enriched in Se (up to 8,5 wt. %). As a result of the data obtained, it was established that the gas-liquid inclusions in quartz and calcite, the hydrothermal-ore process proceeded at temperatures of 250...305 °C at a salinity of 0,5...1,2 wt. % NaCl equiv. As a result of studying the material composition of ore and vein mineralization, it is assumed that aqueous H₃TeO₃ and H₂TeO₃, chloride BiCl₃(aq) (III) solutions, and carbon dioxide participated in ore formation.

Key words:

tellurium, selenium, bismuth, epithermal gold deposits, Central Kamchatka, Balkhach ore cluster, Baranyevskoe deposit.

REFERENCES

- Lindgren W. *Mineral deposits*. New York, London, McGraw-Hill Book Company, 1933. 930 p.
- White D.E. Thermal springs and epithermal ore deposits. *Economic Geology*, 1955, vol. 55, pp. 99–154.
- Henley R.W. Epithermal deposits in volcanic terranes. *Gold Metallogeny and Exploration*. Glasgow, Blackie, 1991. pp. 133–164.
- Sillitoe R.H. Epithermal models, genetic types, geometrical controls and shallow features. *Special Paper*. Saint John's, Geological Association of Canada, 1993. pp. 403–417.
- White N.C., Hedenquist J.W. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. *SEG Newsletter*, 1995, vol. 1, pp. 9–13.
- Hedenquist J.W., Izawa E., Arribas A., White, N.C. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. *Resource Geology*, 1996, vol. 1, pp. 9–13.
- Hedenquist J.W., Arribas R.A. Exploration for epithermal gold deposits. *Reviews in Economic Geology*, 2000, vol. 13, pp. 245–277.
- Sillitoe R., Hedenquist J. Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits. *Society of Economic Geologists Special Public*, 2003, vol. 10, pp. 315–343.

9. Taylor B.E. Epithermal gold deposits. Mineral Deposits of Canada: a synthesis of major deposit-types, district metallogeny, the evolution of geological provinces, and exploration methods. Ed. by W.D. Goodfellow. Mineral Deposits Division, Special Publication. Saint John, NL, Canada, Geological Association of Canada, 2007. Vol. 5, pp. 113–139.
10. Helmy H.M., Ballhaus C., Berndt J., Bockrath C., Wohlgemuth-Ueberwasser C. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides: experiments in sulfide-telluride systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2007, vol. 153, pp. 577–591.
11. Chayka I.F., Kamenetsky V.S., Zhitova L.M., Izokh A.E., Tolstykh N.D., Abersteiner A., Lobastov B.M., Yakich T.Y. Hybrid nature of the platinum group element chromite-rich rocks of the Norilsk 1 intrusion: genetic constraints from Cr spinel and spinel-hosted multiphase inclusions. *Economic Geology*, 2020, vol. 115, pp. 1321–1342.
12. Marfín A.E., Ivanov A.V., Kamenetsky V.S., Abersteiner A., Yakich T.Y. Contact metamorphic and metasomatic processes at the Kharaelakh intrusion, Oktyabr'skoe deposit, Noril'sk-Talnakh ore district: application of LA-ICPMS dating of perovskite, apatite, garnet and titanite. *Economic Geology*, 2020, vol. 115, pp. 1213–1226.
13. Grundler P.V., Brugger J., Etschmann B.E., Helm L., Liu W., Spry P.G., Tian Y., Testemale D., Pring A. Speciation of aqueous tellurium(IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, vol. 120, pp. 298–325.
14. Sejkora J., Litochleb J., Plášil J., Bureš B. Tsumoite and associated tellurides from the Au deposit Liběčice near Nový Knín, Czech Republic: mineralogy and genetic significance. *Journal of Geosciences*, 2009, vol. 54, pp. 73–82.
15. Ciobanu C.L., Cook N.J., Spry P.G. Telluride and selenide minerals in gold deposits – How and why? *Mineralogy and Petrology*, 2006, vol. 87, pp. 163–169.
16. Tolstykh N., Vymazalová A., Tuhý M., Shapovalova M. Conditions of formation of Au–Se–Te mineralization in the Gaching ore occurrence (Maletoyvayam ore field), Kamchatka, Russia. *Mineralogical Magazine*, 2018, vol. 82, pp. 649–674.
17. Etschmann B.E., Liu W., Pring A., Grundler P.V., Tooth B., Borg S., Testemale D., Brewe D., Brugger J. The role of Te(IV) and Bi(III) chloride complexes in hydrothermal mass transfer: An X-ray absorption spectroscopic study. *Chemical Geology*, 2016, vol. 425, pp. 37–51.
18. Tolstykh N., Bukhanova D., Shapovalova M., Borovikov A., Podlipsky M. The gold mineralization of the Baranyevskoe Au-Ag epithermal deposit in Central Kamchatka. *Minerals*, 2021, vol. 11, pp. 1–23.
19. Bolshakov N.M., Gazizov R.B., Vartanyan S.S. Geological-structural setting and mineralogical-geochemical peculiarities of gold-silver mineralization within the Tylmanskoy ore node, Kamchatka. *Ores and Metals*, 2000, vol. 4, pp. 37–42. In Rus.
20. Okrugin V.M., Okrugina A.M., Andreeva E.D., Takahashi R., Matsueda H., Ono S. Epithermal mineralization of the Zolotoye ore field in Central Kamchatka, Russia. *Resource geology: 57th Annual Meeting of Soc. Resour. Geol.* Tokyo, Japan, 2007, pp. 80–82.
21. Chang Z., Hedenquist J.W., White N.C., Cooke D.R., Roach M., Deyell C.L., Garcia J. Jr., Gemmill J.B., McKnight S., Cuisson A.L. Exploration tools for linked porphyry and epithermal deposits: Example from the Mankayan intrusion-centered Cu-Au district, Luzon, Philippines. *Economic Geology*, 2011, vol. 106, pp. 1365–1398.
22. Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M., Shikazono N., Ono S., Imai A., Andreeva E.D., Watanabe K. Ore-forming ages and sulfur isotope study of hydrothermal deposits in Kamchatka, Russia. *Resource Geology*, 2012, vol. 63, pp. 210–223.
23. Sheimovich V.S., Patoka M.G. *Geologicheskoe stroenie zon aktivnogo kaynozoyzskogo vulkanizma* [Geological structure of active Cenozoic volcanic zones]. Moscow, GEOS Publ., 2000. 208 p.
24. Cherkasova (Yakich) T., Kucherenko I., Abramova R. Rear polymetal zone of near-veined metasomatic aureole in mesothermal Zun-Holba gold deposit (Eastern Sayan). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27. *Problems of Geology and Subsurface Development*.
25. Timkin T., Voroshilov V., Askanakova O., Cherkasova (Yakich) T., Chernyshov A., Korotchenko T. Estimating gold-ore mineralization potential within Topolninsk ore field (Gorny Altai). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2015, vol. 27. *Problems of Geology and Subsurface Development*.
26. Levochskaya D.V., Yakich T.Y., Lesniak D.V., Ananyev Y.S. Hydrothermal-altered zoning, fluid conditions, and types of gold mineralization within the Elena and Emy deposits of the epithermal Svetloe ore district (Khabarovsk territory). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2021, vol. 332, no. 10, pp. 17–32. In Rus.
27. Heald P., Foley N.K., Hayba D.O. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Economic Geology*, 1987, vol. 82, pp. 1–26.
28. Wang L., Qin K.Z., Song G.X., Li G. M. A review of intermediate sulfidation epithermal deposits and subclassification. *Ore Geology Reviews*, 2019, vol. 107, pp. 434–456.
29. Yakich T.Y., Ananyev Y.S., Ruban A.S., Gavrilov R.Y., Lesnyak D.V., Levochskaya D.V., Savinova O.V., Rudmin M.A. Mineralogy of the Svetloye epithermal district, Okhotsk-Chukotka volcanic belt, and its insights for exploration Ore Geol. Rev., 2021, vol. 136, 104257.
30. Corbett G.J., Leach T.M. *Southwest Pacific rim gold-copper systems: structure, alteration and mineralization*. Littleton, Society of Economic Geologists Special Publ., 1998. 236 p.
31. Roedder E. Interpretation and utilization of inclusion measurements – compositional data on liquid and gas inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 1984, vol. 12, pp. 221–250.
32. Bukhanova D.S. *Mineralogo-geokhimicheskie osobennosti Malmyzhskogo zoloto-medno-porfirovogo mestorozhdeniya, Khabarovskiy Kray*. Dis. Fand. nauk [Mineralogical and geochemical features of the Malmyzh gold-copper-porphyry deposit, Khabarovsk Territory. Cand. Diss.]. Petropavlovsk-Kamchatsky, 2020. 200 p.
33. Takács Á., Molnár F., Turi J., Mogessie A., Menzies J.C. Ore mineralogy and fluid inclusion constraints on the temporal and spatial evolution of a high-sulfidation epithermal Cu-Au-Ag deposit in the Reck ore complex, Hungary. *Economic Geology*, 2017, vol. 112, pp. 1461–1481.
34. Steven T.A., Ratte J.C. *Geology and ore deposits of the Summitville District, San Juan Mountains*. Colorado, United States Geological Survey Professional Paper. 343, 1960. 70 p.
35. Stoffregen R. Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado. *Economic Geology*, 1987, vol. 82, pp. 1575–1591.
36. Voudouris P.C., Melfos V., Spry P.G., Moritz R., Papavassiliou C., Falalakis G. Mineralogy and geochemical environment of formation of the Perama Hill high-sulfidation epithermal Au-Ag-Te-Se deposit, Petrola Graben, NE Greece. *Mineralogy and Petrology*, 2011, vol. 103, pp. 79–100.
37. Zhong J., Chen Y.-J., Chen J., Qi J.-P., Dai M.-C. Geology and fluid inclusion geochemistry of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, Fujian Province, SE China: implication for deep exploration targeting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, vol. 184, pp. 49–65.
38. Nekrasov I.Y. Genesis of the Asachinskoe volcanogenic gold deposit in Kamchatka. *Doklady Earth Sciences*, 1996, vol. 348, pp. 94–96. In Rus.
39. Warmada I.W., Lehmann B. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia. *The Canadian Mineralogist*, 2003, vol. 41, pp. 185–200.
40. Chernyshev I.V., Kovalenker V.A., Goltsman Yu.V., Plotinskaya O.Yu., Bairova E.D., Oleinikova T.I. Isochronous Rb-Sr dating of Late Paleozoic epithermal ore genesis processes on the example of the Kairagach gold deposit. *Geochemistry*, 2011, vol. 2, pp. 115–128. In Rus.
41. Kovalenker V.A., Chernyshev I.V., Plotinskaya O.Yu., Prokofev V.Yu. Ore mineralogy, fluid inclusions, age and isotopic characteristics of the Late Paleozoic high-sulfidation epithermal gold-telluride deposits in the Kurama Mountains, Middle Tien Shan. *Gold-Silver-Telluride Deposits of the Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania. Guidebook of the International Field Workshop of IGCP project 486*. Alba Iulia, Romania, IAGOD Guidebook Series 12, 2004. pp. 239–241.
42. Kovalenker V.A., Plotinskaya O.Yu., Prokofiev V.Yu., Gertman Yu.L., Koneev R.I., Pomortsev V.V. Mineralogy, geochemistry and genesis of gold-sulfide-selenide-telluride ores of the Kairagach deposit (Republic of Uzbekistan). *Geology Ore Deposits*, 2003, vol. 45, no. 3, pp. 195–227. In Rus.

43. Altenberger F., Raith J.G., Bakker R.J., Zarasvandi A. The Chah-Mesi epithermal Cu-Pb-Zn-(Ag-Au) deposit and its link to the Meiduk porphyry copper deposit, SE Iran: evidence from sulfosalt chemistry and fluid inclusions. *Ore Geology Reviews*, 2022. vol. 142, 104732.
44. Rabayrol F., Hart C.J.R. Petrogenetic and tectonic controls on magma fertility and the formation of post-subduction porphyry and epithermal mineralization along the late Cenozoic Anatolian Metallogenic Trend, Turkey. *Mineralium Deposita*, 2020. vol. 56, pp. 279–306.

Received: 26 September 2022.

Reviewed: 25 October 2022.

Information about the authors

Tamara Yu. Yakich, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Daria S. Bukhanova, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Volcanology and Seismology.

Ekaterina A. Sinkina, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Elmira M. Sarsekeeva, geologist at Nurkazgan mine, Kazakhmys Corporation LLP – PA Karagandatsvetmet.

Darya V. Levochskaya, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University; head of the department, JSC Polymetal Management, Khabarovsk branch.

Anastasiya N. Nikolaeva, engineer, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Prokopy N. Maximov, training master, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Anton V. Kutyrev, Cand. Sc., senior researcher, Laboratory of Mineralogy, Institute of Volcanology and Seismology.

Pavel S. Zhegunov, junior researcher, Institute of volcanology and Seismology.

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.