

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Au-Ag ЭПИТЕРМАЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПЕПЕНВЕЕМ (Чукотка)

Т.В. Беляева¹, Е.Е. Колова², Н.Е. Савва², А.Н. Глухов²,
Г.А. Пальянова¹, Н.С. Бортников³

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия

² Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН,
685000, Магадан, ул. Портовая, 16, Россия

³ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35, Россия

Исследован минеральный состав руд эпитеpмального Au-Ag месторождения Пепенвеем, которое представляет собой новый перспективный промышленный объект Чукотского полуострова. Установлено, что процесс рудоотложения развивался в следующей последовательности: на ранней стадии отлагались пирит, арсенопирит, марказит, далее сульфиды Pb, Zn и Cu; в завершении произошло отложение самородного золота, пираргирита, стефанита, прустита, минералов пирсеит-полибазитового ряда, акантита и других минералов Ag. По результатам термобарогеохимических исследований Au-Ag минерализация месторождения формировалась из низкотемпературных (236—137 °C), низкоконцентрированных хлоридных растворов (0.18—1.57 мас. % NaCl-экв.). Согласно результатам расчетов термодинамических равновесий в интервале температур от 200 до 100 °C происходило снижение fugitivностей серы ($\lg f_{S_2}$ от -10 до -21) и кислорода ($\lg f_{O_2}$ от <-36 до <-48), а также смена близнеpтральных растворов на кислые. По сравнению с другими Au-Ag месторождениями Чукотки (Коррида, Валунистое), для которых характерно широкое распространение халькогенидов золота и серебра с Se и Te (науманнита, кервеллеита, гессита), рудоотложение на Пепенвееме происходило при более низких температурах и fugitivностях селена, теллура и кислорода, что привело к образованию золото-серебро-сульфосольной рудной минерализации. Проведенные исследования позволяют отнести Пепенвеем к золото-серебряным эпитеpмальным месторождениям адуляр-серицит-кварцевого типа (по международной классификации low-sulfidation).

Эпитеpмальное Au-Ag месторождение Пепенвеем, самородное золото, пираргирит, стефанит, акантит, флюидные включения, физико-химические условия рудообразования

MINERAL COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL CONDITIONS OF FORMATION OF THE PEPENVEEM EPITHERMAL Au-Ag DEPOSIT (Chukchi Peninsula)

T.V. Beliaeva, E.E. Kolova, N.E. Savva, A.N. Glukhov, G.A. Palyanova, N.S. Bortnikov

We have studied the mineral composition of ores from the Pepenveem epithermal Au-Ag deposit, which is a promising new object of the Chukchi Peninsula. It has been found that the ore formation process was developed in the following sequence: Pyrite, arsenopyrite, and marcasite were deposited at the early stage, next were Pb, Zn, and Cu sulfides; at the late stage, native gold, pyrrargyrite, stephanite, proustite, minerals of the pearceite-polybasite series, acanthite, and other Ag minerals were deposited. The results of fluid inclusion studies indicate that the Au-Ag mineralization formed from low-temperature (236–137 °C) low-concentration chloride hydrotherms (0.18–1.57 wt.% NaCl eq.). The results of calculation of thermodynamic equilibria have shown that in the temperature range from 200 to 100 °C, there were a decrease in the fugacity of sulfur ($\lg f_{S_2}$ from -10 to -21) and oxygen ($\lg f_{O_2}$ from <-36 to <-48) and a change from near-neutral to acidic solutions. Compared to other Au-Ag deposits on the Chukchi Peninsula (Corrida and Valunistoe), which are characterized by wide distribution of Se- and Te-bearing Au-Ag chalcogenides (naumannite, cervelleite, and hessite), ore formation with gold-silver-sulfosalt mineralization at the Pepenveem deposit took place at lower temperatures and lower selenium, tellurium, and oxygen fugacity. The data obtained permit us to refer the Pepenveem deposit to the group of epithermal low-sulfidation (LS) deposits.

Pepenveem epithermal Au-Ag deposit, native gold, pyrrargyrite, stephanite, acanthite, fluid inclusions, physicochemical parameters of ore formation

ВВЕДЕНИЕ

Эпитермальное золото-серебряное месторождение Пепенвеем представляет собой перспективный промышленный объект Чукотского полуострова. По прогнозным оценкам в руде месторождения может содержаться до 61 т золота и 2860 т серебра [https://uvelir.info/news/dva_chukotskih_mestorozhdenija_dostalis_kinross]. Месторождение открыто геологами Анадырской ГРЭ в 1959—1961 гг. По данному объекту известно ограниченное количество публикаций [Берман, 1965; Берман, Казаринова, 1968; Берман, Найбородин, 1968; Бабкин и др., 1969; Сидоров, 1978; Василенко, 2003], в которых кратко охарактеризованы геологическое строение, набор рудных минералов и окколорудные метасоматиты. А.В. Волковым с соавторами [2017] в районе месторождения Пепенвеем прогнозируется выявление крупнообъемных эпитермальных золото-серебряных месторождений.

Настоящая работа направлена на выявление особенностей минерального состава руд, а именно определение химического состава минералов, их парагенетические взаимоотношения, построение схемы стадийности минералообразования и определение физико-химических условий рудообразования, что необходимо для корректной идентификации типа месторождения в соответствии с применяемой международной классификацией [Rye, 1993; White, Hedenquist, 1995; Hedenquist et al., 2000; Taylor, 2007], а также для оценки его рудного потенциала. Полученные данные являются важными для решения фундаментальных вопросов в области рудообразования, в частности, таких аспектов, как флюидный режим рудоформирующих систем и факторы их высокой продуктивности.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В 2013 г. А.Н. Глуховым в составе поисковой экспедиции, организованной ООО «Кинросс ДВ», проведены геологические изыскания в рудном поле месторождения Пепенвеем, в результате которых было отобрано 38 образцов руд и вмещающих пород, характеризующих рудные зоны Гигант, Халаф и Плоский. Данная коллекция послужила основой для минералогических, термобарогеохимических и геохимических исследований. Комплексные исследования руд проведены в СВКНИИ ДВО РАН (г. Магадан) и в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск).

Изучены особенности химического состава и взаимоотношений минералов с использованием оптической и сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Составы рудных минералов определялись с помощью рентгеновского электронно-зондового микроанализатора Camebax и QemScan на базе сканирующего электронного микроскопа EVO50 с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Quantax Esprit (г. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, аналитики Е.М. Горячева, Т.В. Субботникова) и сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding), оборудованного системой микроанализа INCA Energy 450+ и волновым спектрометром INCA Wave 500, Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd (ИГМ СО РАН, аналитик М.В. Хлестов).

Изучение флюидных включений в жильном кварце месторождения Пепенвеем выполнены методами термо- и криометрии в СВКНИИ ДВО РАН (г. Магадан) при помощи измерительного комплекса, созданного на основе микротермокамеры THMSG-600 фирмы «Linkam» (Англия), длиннофокусного объектива Olimpus x50, микроскопа «Motic», видеокамеры «Moticam» и управляющего компьютера. Диапазон измерений термокамеры от -190 до $+600$ °С, точность определения ± 0.2 °С в интервале от -20 °С до $+20$ °С и ± 1.5 °С — вне этого предела. Исследования проведены согласно методикам [Ермаков, Долгов, 1979; Vodnar, 1985; Реддер, 1987; Van den Kerkhof, Hein, 2001]. Солевой состав растворов оценивался по температурам начального протаивания льда («температуры эвтектики») с использованием диаграмм двух- и трехкомпонентных водно-солевых систем [Борисенко, 1977]. Общие концентрации солей во включениях определялись по температурам плавления льда ($T_{пл.льда}$) [Vodnar, 1993; Vodnar, Vityk, 1994]. Расчет концентраций солей, плотности и давлений водяного пара проводились с использованием программы «FLINCOR» [Brown, 1989] по системе из [Zhang, Frantz, 1987]. Исследование состава газовой фазы включений проводилось с использованием КР-спектроскопии в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск, аналитик Е.Е. Колова) на дисперсионном спектрометре Jobin Yvon Lab Ram HR 800 Raman в широком спектральном диапазоне $150\text{—}3800$ см $^{-1}$, с возбуждающей линией 532 нм He-Ne лазера и спектральной шириной щели 1.8 см $^{-1}$.

Диаграммы зависимости фугитивностей S_2 и O_2 для температур 100 и 200 °С построены по методу Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста [1968]. Свободные энергии Гиббса (G_T), использованные при расчетах уравнений реакций с участием минералов Fe, Cu и Pb, были взяты авторами из различных баз данных: для сульфидов железа — Thermodem [<https://thermoddem.brgm.fr>], для сложных сульфидов и оксидов свинца, меди и железа — sprons07 [Helgeson et al., 1978], для сульфатов свинца и серебра — s_Yokokawa [Yokokawa, 1988]. Термодинамические константы для арсенопирита и леллингита взяты из [Perfetti et al., 2008], а для мышьяка — из [Pokrovski et al., 1996]. В расчетах G_T минералов золота и серебра были использованы термодинамические данные из оригинальных источников [Tagirov et al., 2006; Пальянова, 2008; Pal'yanova, 2008; Pal'yanova et al., 2014].

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Месторождение Пепенвеем входит в состав Эргувеемского рудного узла, территориально совпадающего с Эргувеемской вулканотектонической депрессией (ВТД). Рассматриваемая структура расположена в Восточно-Чукотской фланговой зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (ОЧВП) — крупнейшего на западе Тихоокеанского окраинно-континентального пояса андийского типа, возникшего в период от среднего альба до раннего кампана на фоне изменений геодинамической обстановки с фронтальной субдукции на режим трансформной окраины [Акинин, Миллер, 2001]. Эргувеемская ВТД изометричной формы диаметром 80—90 км выполнена вулканическими породами андезитовой, риодацитовой и базальт-трахибазальтовой формаций от позднеальбского до сантонского возраста [Котляр, Русакова, 2004].

Месторождение Пепенвеем приурочено к сочленению Эргувеемской и Ватамкайваамской крупных зон разломов субмеридиональной северо-восточной и северо-западной ориентировки соответственно [Волков и др., 2006]. Рудное поле разбито многочисленными разломами на мелкие блоки, разнообразные по форме и размерам. Наиболее выдержанные разломы северо-восточного простирания имеют протяженность более 20 км, вдоль которых наблюдаются гидротермальные изменения пород.

Рудное поле месторождения сложено андезитами нырвакинской толщи, витрокластическими туфами и игнимбритами риодацитов амгенской толщи, слагающими глубокоэродированную вулканическую просадку на периферии купольного поднятия (рис. 1). По данным U-Pb метода, возраст этих

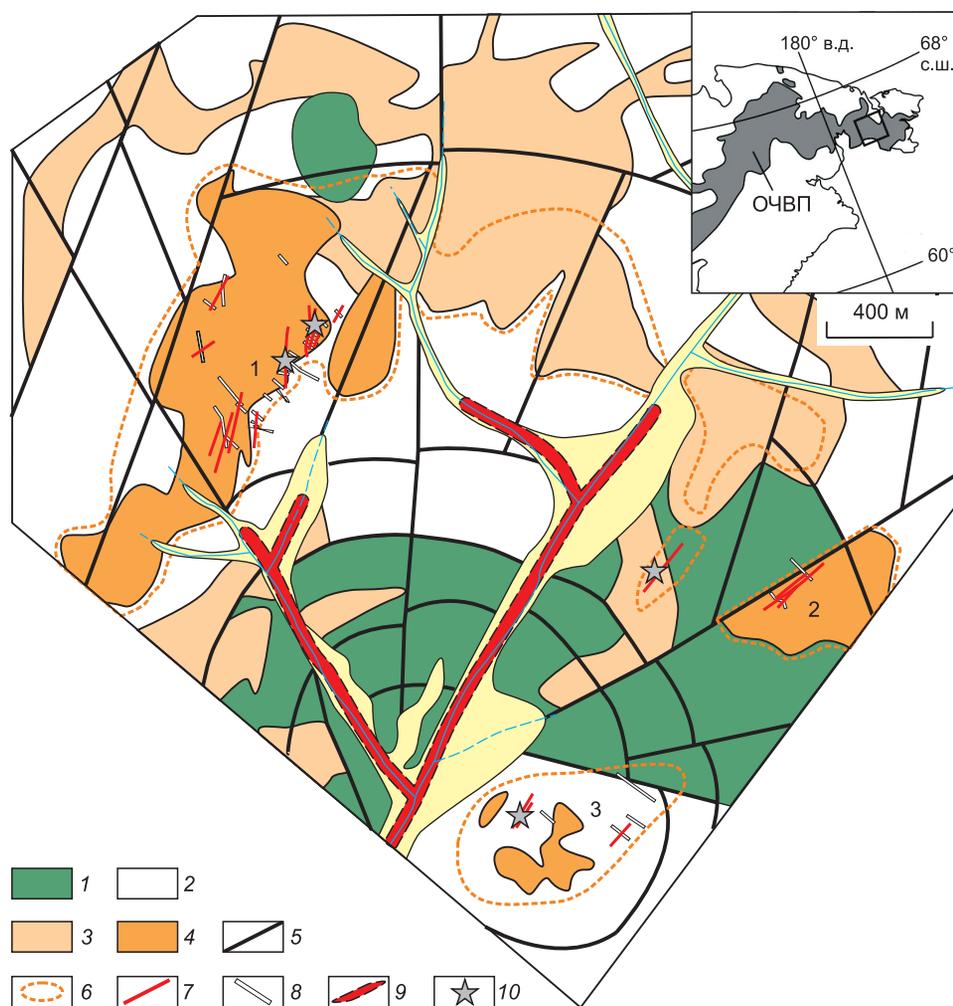


Рис. 1. Схема геологического строения месторождения Пепенвеем (по неопубликованным данным В.А. Казинского с упрощениями и дополнениями):

1 — андезиты нырвакинской свиты; 2 — туфы и игнимбритами риодацитов амгенской толщи; 3 — субвулканические тела риолитов; 4 — экструзии риолитов; 5 — разломы; 6 — ореолы аргиллизации; 7 — адуляр-кварцевые жилы с золото-серебряной минерализацией; 8 — каналы; 9 — россыпь золота; 10 — место отбора образцов. Цифрами обозначены участки: 1 — Гигант, 2 — Халаф, 3 — Плоский. На врезке показан район исследований.

пород 80.6—88.1 млн лет [Сахно и др., 2010]. Очертания структуры подчеркиваются дуговыми разломами и многочисленными субвулканическими телами, экструзиями и дайками риолитов разного состава. Вмещающие породы подверглись гидротермально-метасоматическим изменениям и превращены в сульфидизированные пропилиты, кварц-адуляр-серицитовые метасоматиты и аргиллизиты [Берман, Найбородин, 1967; Василенко, 2003]. В осевых частях кварц-адуляр-серицитовых метасоматитов расположены рудоносные адуляр-кварцевые жилы. Согласно структурно-морфологическим особенностям, выделены четыре типа рудных тел: жилы (мощностью 0.5—5.0 м, протяженностью до 250 м), жильно-прожилковые и прожилковые зоны (мощностью от 20 до 120 м, протяженностью 200—400 м), зоны дробления и зоны вкрапленной минерализации. Рудная минерализация имеет неравномерное распространение. В жилах и прожилках она локализуется преимущественно вблизи зальбандов, в зонах дробления и вкрапленности образует гнездовые и прожилковые скопления.

Средние содержания золота 5—7 г/т, серебра 200—1000 г/т [Волков и др., 2006]. Отношение Au/Ag в рудах варьирует от 0.01 до 0.005. Кроме того, в рудах, по данным ICP MS (ИГЕМ РАН), обнаружены повышенные содержания (г/т): Pb — до 2570; Bi — до 152; As — до 1281; Sb — до 46 [Волков и др., 2018].

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

Текстуры руд. Результаты изучения образцов (рис. 2) показали, что текстуры руд преимущественно брекчиевые, прожилковые, прожилково-вкрапленные и массивные с фрагментами крустификационных. Предыдущими исследователями [Василенко, 2003; Волков и др., 2006] указывалось также на наличие каркасно-пластинчатых и кокардовых текстур. В нашей коллекции кварц каркасно-пластинчатой текстуры присутствует в виде обломков размером не более 1 см, сцементированных кварц-гематитовым мелкозернистым материалом (см. рис. 2, а). Кроме того, широко распространены брекчиевые текстуры (см. рис. 2, б, в). В жильных образованиях брекчиевой текстуры количество обломков варьирует от 3 до 60 %, а их размер не превышает 3 см (см. рис. 2, а–в). Обломки сложены преимущественно среднезернистым кварцем без видимой сульфидной минерализации. Цемент представлен мелкозернистым и скрытокристаллическим кварцем и зачастую содержит рудную минерализацию. В некоторых прожилках скрытокристаллический кварц цементирует небольшие обломки вмещающих кварц-серицитовых метасоматитов (см. рис. 2, в). Тонкое, зачастую сетчатое прожилкование обычно сопровождается гнездово-вкрапленной и вкрапленной рудной минерализацией (см. рис. 2, г–е). Основная часть жильных образований сложена мелко-, среднезернистым кварцем массивной, фрагментами пятнистой и крустификационной текстуры (см. рис. 2, ж–и).

Минеральный состав. Главные жильные минералы представлены кварцем (до 55 %), в том числе его скрытокристаллической тонковолокнистой разновидностью — халцедоном, гидрослюдами (до 30 %), хлоритом (до 4 %), карбонатом (до 2 %) и адуляром (около 1 %). Преобладает кварц мелко- и среднезернистой структуры, в котором присутствует преимущественно вкрапленность пирита и арсенопирита. Со скрытокристаллическим кварцем ассоциируют самородное золото, сульфиды цветных металлов и сульфоантимониты серебра.

Среди сульфидов преобладает пирит, арсенопирит, марказит и галенит, в меньшей степени развиты сфалерит и халькопирит. В незначительных количествах по халькопириту развиваются гипергенные халькозин и ковеллин. Гематит маркирует зоны разломов и трещиноватости.

Пирит образует преимущественно идиоморфные кристаллы кубического и пентагондодекаэдрического габитуса размером до 0.8 мм (рис. 3, а), изредка со следами катаклаза (см. рис. 3, б). Часто пирит находится в парагенезисе с арсенопиритом (см. рис. 3, в). Пирит образует сростания со сфалеритом, содержащим тонкую вкрапленность халькопирита. Особенностью кристаллов пирита в ассоциации с полисульфидной минерализацией является пористая структура. Поры выполнены чаще блеклыми рудами (см. рис. 3, г), сульфидами и сульфосолями серебра. В составе пирита установлено зональное распределение примеси мышьяка: центральные части кристаллов не содержат As, а к периферии его содержание достигает 1.3 мас. % (табл. 1).

Арсенопирит находится в виде одиночных кристаллов удлиненно-призматического и игольчатого облика (см. рис. 3, д), нередко формирует двойниковые сростания. Агрегаты арсенопирита преимущественно катаклазированы (см. рис. 3, в). Сфалерит, халькопирит и галенит выполняют в арсенопирите интерстиции, либо образуют с ним сростания по краю зерен (см. рис. 3, в, е). Состав арсенопирита отличается от стехиометрического избытком серы и недостатком мышьяка, что позволяет отнести его к разновидности, богатой серой ($S/As \geq 1$). В нем присутствует сурьма до 2.2 мас. % (см. табл. 1).

Марказит образует мономинеральные включения в кварц-серицитовом агрегате, а также обростает игольчатым агрегатом арсенопирита (см. рис. 3, б).

Сфалерит и халькопирит находятся в парагенетической связи. Часто сфалерит наполнен тонкой, неравномерной вкрапленностью халькопирита (см. рис. 3, ж), что отражается повышенным содержани-

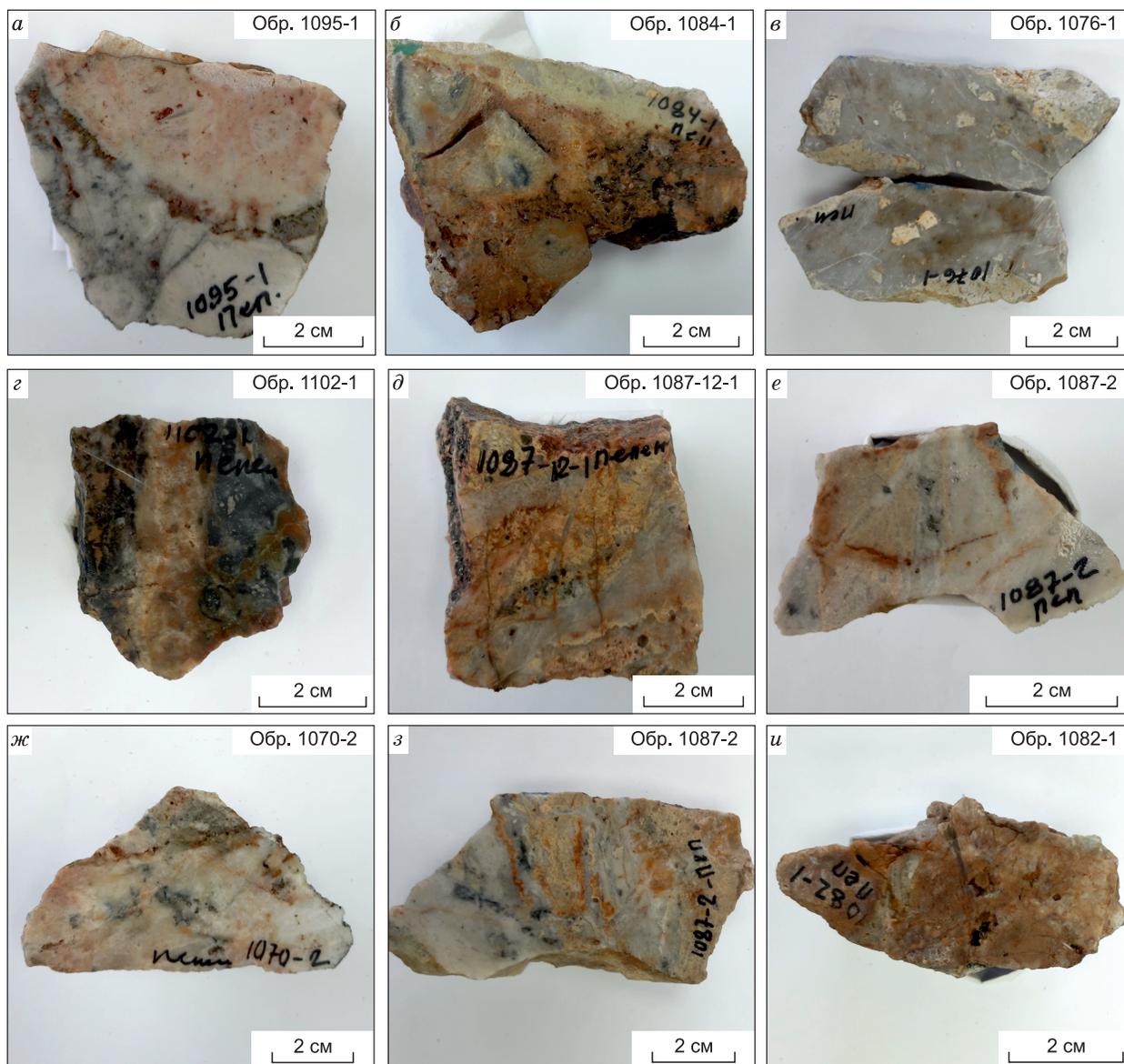


Рис. 2. Текстуры руд месторождения Певневское:

a–в — брекчиевые; *z–e* — прожилково-вкрапленные; *ж, з* — вкрапленные; *и* — массивная с фрагментами кристификационной.

ем в нем Cu (до 5.7 мас. %) (см. табл. 1). Кроме того, сфалерит встречается в ассоциации с пиритом и арсенопиритом. Контакт между ними неровный, извилистый (см. рис. 3, *e–ж*). Редко сфалерит встречается в виде интерстициальных выделений в кварце. В сфалерите постоянно присутствуют Fe (от 0.65 до 7 мас. %) и Cd (до 0.6 мас. %) (см. табл.1).

Среди минералов серебра наиболее распространенными являются пираргирит, стефанит, прустит и минералы пирсеит-полибазитового ряда, реже встречаются акантит и науманнит. **Пираргирит** находится в виде интерстициальных выделений в кварце, а также образует каймы замещения по стефаниту (см. рис. 3, *з, и*). В составах пираргирита и стефанита отмечается увеличение доли серебра и уменьшение сурьмы и серы по отношению к стехиометричным формулам Ag_3SbS_3 и Ag_5SbS_4 соответственно (табл. 2). **Прустит и минералы пирсеит-полибазитового ряда** находятся в тесной ассоциации с халькопиритом и сфалеритом во внешних частях зерен пирита (см. рис. 3, *ж, к*). Состав прустита отклоняется от стехиометрии (см. табл. 2). Минералы пирсеит-полибазитового ряда содержат Fe (0.4—0.5 мас. %) и Se (0—4.2 мас. %), вариации As и Sb характеризуются широкими диапазонами (табл. 2). **Акантит** образует каймы и прожилки по ранее образованным минералам, в его составе обнаружены примеси Fe (до 0.5 мас. %) и As (до 0.6 мас. %) (см. табл. 2), что, по-видимому, связано с присутствием

микровключений рудных минералов. **Науманнит** очень редок и встречается в ассоциации с Se-содержащим пирсеитом (см. рис. 3, л), в составе селенида серебра присутствует сера до 3.5 мас. % (см. табл. 2). По всем минералам серебра развивается тонкозернистая смесь сложного состава, содержащая Ag, Cu, Fe, S, As и O.

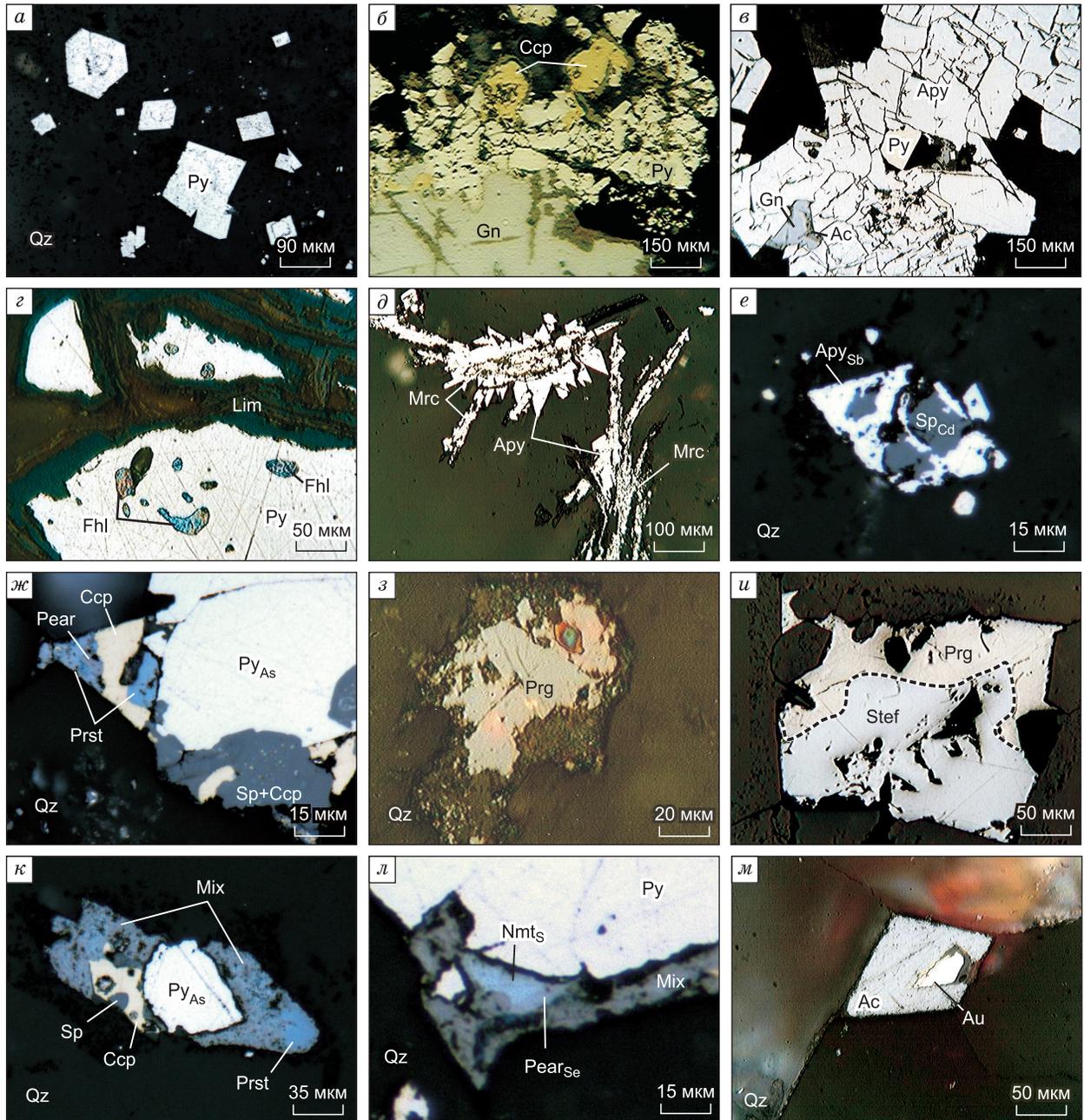


Рис. 3. Минеральные ассоциации месторождения Певневоем:

a — идиоморфные кристаллы пирита; *б* — нарастание галенита на катаклазированный пирит в сростании с халькопиритом; *в* — арсенопирит со следами катаклаза в ассоциации с пиритом, в интерстициях развит галенит; *г* — пирит с округлыми, капле-видными включениями блеклых руд, с каймой гидроксидов железа; *д* — формирование арсенопирита по краям зерна марказита; *е* — включения Cd-сфалерита в Sb-арсенопирите; *ж* — сростание пирита, сфалерита, халькопирита и сульфосолей серебра в кварце; *з* — интерстициальное выделение пираргирита в кварце, *и* — сростание пираргирита и стефанита; *к* — замещение прустита тонкозернистой смесью сложного состава, содержащей Ag, Cu, Fe, S, As и O; *л* — S-науманнит в кайме Se-пирсеита; *м* — сростание акантита и самородного золота 586 ‰.

Основные обозначения (здесь и в табл.6): Qz — кварц, Py — пирит, Py_{As} — As-содержащий пирит, Apy — арсенопирит, Apy_{Sb} — Sb-содержащий арсенопирит, Mrc — марказит, Sp_{Cd} — Cd-содержащий сфалерит, Ccp — халькопирит, Lim — гидроксиды железа, Gn — галенит, Ac — акантит, Nmt_S — S-науманнит, Au — самородное золото, Prg — пираргирит, Stef — стефанит, Prst — прустит, Pear — пирсеит, Pear_{Se} — Se-содержащий пирсеит, Fhl — блеклые руды, Mix — тонкозернистая смесь сложного состава, содержащая Ag, Cu, Fe, S, As и O. Фото в отраженном свете.

Таблица 1. Химический состав арсенопирита, пирита, сфалерита и халькопирита месторождения Пепенвеем по данным микрорентгеноспектрального анализа

Содержание элемента, мас. %								Формульные коэффициенты						
S	Fe	Cu	As	Sb	Zn	Cd	Σ	S	Fe	Cu	As	Sb	Zn	Cd
Арсенопирит FeAsS														
22.51	35.27	—	42.21	0.88	—	—	100.87	1.11	0.99	—	0.89	0.01	—	—
22.05	35.50	—	42.20	1.52	—	—	101.27	1.09	1.00	—	0.89	0.02	—	—
20.95	35.53	—	43.12	1.27	—	—	100.87	1.04	1.02	—	0.92	0.02	—	—
19.55	34.07	—	46.27	2.16	—	—	102.05	0.99	0.99	—	0.99	0.03	—	—
19.73	33.89	—	46.25	1.75	—	—	101.62	1.00	0.98	—	1.00	0.02	—	—
Пирит FeS₂														
52.34	45.68	—	—	—	—	—	98.02	2.00	1.00	—	—	—	—	—
52.33	46.10	—	—	—	—	—	98.43	1.99	1.01	—	—	—	—	—
51.97	45.70	—	—	—	—	—	97.67	1.99	1.01	—	—	—	—	—
50.22	45.95	—	1.32	—	—	—	97.49	1.95	1.03	—	0.02	—	—	—
52.81	46.22	—	0.27	—	—	—	99.30	1.994	1.002	—	0.004	—	—	—
51.97	46.77	—	0.70	—	—	—	99.44	1.97	1.02	—	0.01	—	—	—
52.71	46.25	—	0.91	—	—	—	99.87	1.99	1.00	—	0.01	—	—	—
53.01	46.17	—	0.46	—	—	—	99.64	1.99	1.00	—	0.01	—	—	—
Сфалерит (Zn,Fe)S														
33.12	3.30	1.45	—	—	60.71	—	98.58	1.01	0.06	0.02	—	—	0.91	—
33.27	5.78	1.70	—	—	57.96	—	98.71	1.01	0.1	0.03	—	—	0.86	—
33.25	3.04	0.43	—	—	61.72	—	98.44	1.02	0.05	0.01	—	—	0.92	—
32.84	3.31	1.22	—	—	61.57	—	98.94	1.00	0.06	0.02	—	—	0.92	—
33.49	4.97	3.43	—	—	57.58	—	99.47	1.01	0.09	0.05	—	—	0.85	—
33.37	6.99	5.73	—	—	53.37	—	99.46	1.00	0.12	0.09	—	—	0.79	—
33.09	0.59	—	—	—	65.52	0.36	99.56	1.008	0.01	—	—	—	0.979	0.003
34.53	0.65	0.81	—	—	63.16	0.35	99.50	1.04	0.011	0.012	—	—	0.933	0.003
34.28	0.72	—	—	—	63.77	0.52	99.29	1.037	0.012	—	—	—	0.946	0.005
33.20	1.37	—	—	—	63.54	0.63	98.74	1.016	0.024	—	—	—	0.954	0.006
Халькопирит CuFeS₂														
34.67	30.27	33.53	—	—	—	—	98.47	2.01	1.01	0.98	—	—	—	—
34.83	30.50	33.72	—	—	—	—	99.05	2.01	1.01	0.98	—	—	—	—
34.75	30.56	33.83	—	—	—	—	99.14	2.00	1.01	0.99	—	—	—	—

Самородное золото присутствует в виде включений размером до 50 мкм в халцедоновидном кварце в ассоциации с акантитом (см. рис. 3, м). Пробность золота характеризуется одномодальным распределением и изменяется от 540 до 670 ‰ (среднее значение 611 ‰).

В исследуемых рудах выявлены несколько признаков стадийности рудообразования. Брекчирование пирит-арсенопиритовых сростаний, а также последующее сечение и выполнение интерстициального пространства халькопирит-сфалерит-галенитовым агрегатом свидетельствуют о более позднем образовании сульфидов полиметаллов. Кроме того, извилистые границы на контакте пирит-арсенопиритовых сростаний со сфалеритом могут говорить о растворении пирита и арсенопирита и замещении их сфалеритом, следовательно, вероятно, происходила смена физико-химических условий в рудообразующей системе. Минералы серебра локализуются в краевых частях пирит-сфалерит-халькопиритовых агрегатов, а также в виде интерстициальных выделений в кварце, что свидетельствует об их более позднем образовании. Таким образом, изученные минеральные взаимоотношения (брекчирование, пересечение) указывают, что процесс рудоотложения протекал в три стадии (табл. 3): на ранней стадии отлагались **пирит** и **арсенопирит** с незначительным преобладанием последнего, на отдельных участках отмечался **марказит**; затем — **сульфиды** Pb, Zn и Cu; с поздней стадией связано отложение самородного золота, акантита и других минералов Ag.

Таблица 2.

**Химический состав минералов серебра месторождения Пепенвеем
по данным микрорентгеноспектрального анализа**

Содержание элемента, мас. %								Формульные коэффициенты							
S	Fe	Cu	As	Ag	Sb	Se	Σ	S	Fe	Cu	As	Ag	Sb	Se	
Пираргирит Ag_3SbS_3															
16.83	—	—	—	62.63	20.97	—	100.43	2.88	—	—	—	3.18	0.94	—	
16.05	—	—	—	64.59	20.06	—	100.70	2.77	—	—	—	3.32	0.91	—	
17.17	—	—	—	62.30	21.33	—	100.80	2.91	—	—	—	3.14	0.95	—	
Прустит Ag_3AsS_3															
18.85	—	—	14.70	65.17	—	—	98.72	2.96	—	—	0.99	3.05	—	—	
19.06	—	—	14.81	65.65	—	—	99.52	2.97	—	—	0.99	3.04	—	—	
15.90	—	—	13.82	70.98	—	—	100.70	2.59	—	—	0.97	3.44	—	—	
Пирсеит-полибазит $[(Ag,Cu)_6(Sb,As)_2S_7][Ag_9CuS_4]$															
15.11	0.37	6.08	6.60	68.93	—	—	97.09	10.51	0.15	2.13	1.96	14.25	—	—	
15.39	0.41	5.74	3.41	71.87	4.74	—	101.56	10.48	0.16	1.97	0.99	14.55	0.85	—	
13.29	0.51	3.10	—	69.50	10.50	4.23	101.13	9.57	0.21	1.13	—	14.87	1.99	1.24	
Стефанит Ag_5Sb_4															
11.03	—	—	—	82.94	6.64	—	100.60	2.95	—	—	—	6.59	0.47	—	
10.25	—	—	—	83.68	6.32	—	100.25	2.79	—	—	—	6.76	0.45	—	
10.06	—	—	—	82.25	6.19	—	98.50	2.78	—	—	—	6.77	0.45	—	
Акантит Ag_2S															
12.05	—	—	—	87.61	—	—	99.66	0.95	—	—	—	2.05	—	—	
12.68	—	—	—	88.00	—	—	100.68	0.98	—	—	—	2.02	—	—	
12.02	—	—	—	86.53	—	—	98.55	0.96	—	—	—	2.04	—	—	
12.39	0.49	—	0.66	85.18	—	—	98.72	0.97	0.02	—	0.02	1.99	—	—	
Науманнит Ag_2Se															
3.47	0.71	—	—	76.61	—	18.88	99.67	0.30	0.04	—	—	1.99	—	0.67	

Таблица 3.

Последовательность минералообразования на месторождении Пепенвеем

Минерал	Стадия		
	Pу-Ару	Sp-Сср-Gn	Au-Ag-S-Sb
Кварц	██████████	██████████	
Халцедон		██████████	
Каолинит	██████████		
Гидрослюда	██████████		
Адуляр	██████████		
Альбит		██████████	
Пирит	██████████	██████████	
Марказит	██████████		
Арсенопирит	██████████		
Галенит		██████████	
Сфалерит		██████████	
Халькопирит		██████████	
Блеклая руда*			██████████
Стефанит			██████████
Прустит			██████████
Пираргирит			██████████
Пирсеит-полибазит			██████████
Науманнит			██████████
Акантит			██████████
Самородное Au			██████████

* По [Стружков, Константинов, 2005].

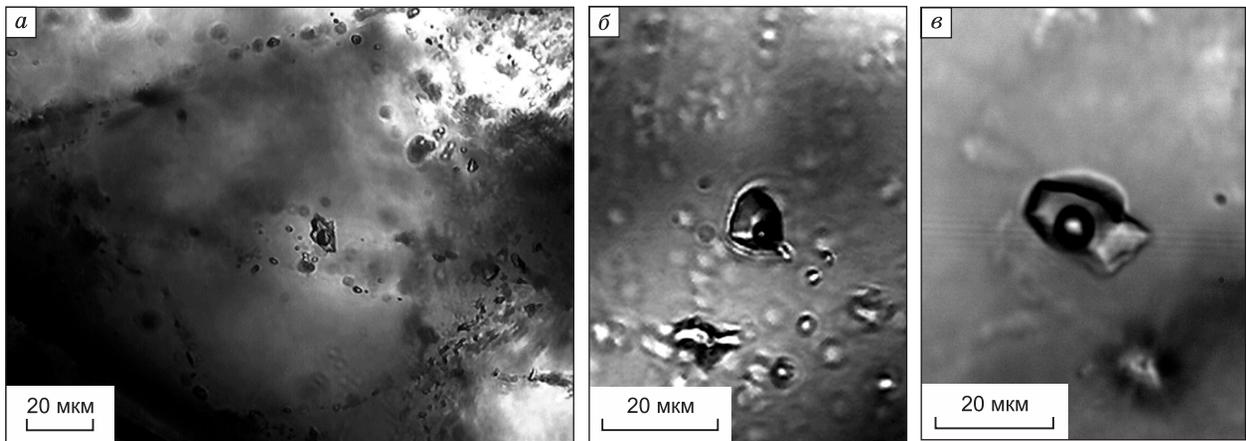


Рис. 4. Типы флюидных включений в кварце рудопроявления Пепенвеем.

a — насыщенность и распределение флюидных включений; *б* — двухфазное флюидное включение; *в* — двухфазное флюидное включение с газовой фазой, состоящей из CO_2 , плотностью не более 0.05 г/см^3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Методами термобарогеохимии в среднезернистом и мелкозернистом кварце месторождения Пепенвеем изучено 35 индивидуальных флюидных включений (ФВ). Отличительной особенностью ФВ является их крайне небольшой размер — не более 10 мкм. Все исследованные ФВ, согласно критериям Э. Реддера [1987], относятся к первичным и первично-вторичным, обладают удлиненной, реже округлой формой. ФВ распространены неравномерно как группами, так и поодиночке, в центральных зонах кристаллов кварца (рис. 4). По фазовому составу при комнатной температуре во всех образцах обнаруженные ФВ — двухфазовые, содержат водно-солевую жидкость и газовый пузырек. По соотношению «жидкой» и «газовой» фаз все ФВ относятся к газожидким (L-тип) с коэффициентом наполнения более 50 (табл. 4) (рассчитан при условии, что ФВ имеют уплощенную форму, по формуле: $K_n = S_{\text{ж}} / S_{\text{в}} \cdot 100$, где $S_{\text{ж}}$ — площадь жидкой фазы, $S_{\text{в}}$ — площадь вакуоли). ФВ С-типа (заполненных CO_2) или V-типа (заполненных газом) в изученном кварце не обнаружено, в связи с чем давление оценено (см. табл. 4) как давление насыщенного пара.

КР-спектроскопией в составе «газовых» фаз ФВ наличие CO_2 выявлено только в одном из семи изученных, плотность $\text{CO}_2 = 0.05 \text{ г/см}^3$ (расчет, согласно [Kawakami et al., 2003]).

ФВ в кварце Пепенвеема гомогенизируются в жидкость при температурах от 137 до 236 °С. Распределение температур гомогенизации имеет одномодальный характер с пиком 175 °С.

Таблица 4. Результаты термо- и криометрических исследований индивидуальных флюидных включений в продуктивном кварце месторождения Пепенвеем

№ образца	Количество замеров	Экспериментальные данные			Расчетные данные			
		$T_{\text{гом}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{эвр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл. льда}}, ^\circ\text{C}$	$K_n, \%$	С, мас. % NaCl-экв.	Плотность флюида, г/см^3	P , бар
1084	7	220...210	-31 ...-21	-0.2...-0.1	89 ...75	0.35...0.18	0.85...0.84	20...18
	5	200...197	-21	-0.2...-0.1	86...75	0.35...0.18	0.87...0.8	13...12
	5	176...160	—	-0.2...-0.1	75...67	0.35...0.18	0.89...0.91	7...6
	3	148	-25	-0.1	80	0.18	0.9	5
1086-2	3	236	-27...-24	-0.6...-0.1	75	1.05...0.18	0.81	27
	3	193	-23	-0.1	86	0.18	0.87	12
	3	137	-25	-0.9	83	1.57	0.94	5
1087-12	3	234	-21	-0.2	75	0.35	0.8	26
1082-1	3	160	—	-0.2	88	0.35	0.91	6

Примечание. K_n — коэффициент наполнения флюидного включения: соотношение объемных частей жидкой фазы к газовой. Цифры в таблице, выделенные полужирным шрифтом, подчеркнутые — максимальные значения для объекта; неподчеркнутые — минимальные.

Криометрические исследования показали, что плавление последнего кристаллика льда во ФВ кварца месторождения Пепенвеем происходит при температурах от -0.9 до -0.1 °С. Эти значения отвечают концентрациям солей во флюиде от 1.6 до 0.2 мас.% экв. NaCl-экв. [Zhang, Frantz, 1987; Vodnar, Vityk, 1994]. Судя по температурам эвтектики от -32 до -20 °С флюида [Борисенко, 1977], заключенно-го во ФВ, в его составе преобладают хлориды натрия и калия с примесью магнезия и железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Основываясь на данных о парагенетических ассоциациях минералов в рудах и гидротермальных метасоматитах, а также результатах исследования флюидных включений, была выполнена оценка ряда физико-химических параметров рудообразования — f_{S_2} , f_{O_2} и рН. Нами проведены расчеты термодинамических равновесий и построены диаграммы $\lg f_{S_2}$ — $\lg f_{O_2}$ при температурах 100 и 200 °С (давление насыщенного пара — 1.0 и 15.9 бар) для минеральных парагенезисов с участием пирита, арсенопирита, галенита, сфалерита, халькопирита, самородного золота, акантита и других минералов. Уравнения реакций в системах Ag—Au—S—O, Fe—As—S, Cu—Fe—S—O, Pb—S—O, а также константы равновесий и формулы для расчета фугитивности серы или кислорода при температурах 100 и 200 °С показаны в табл. 5.

Фугитивности серы и кислорода. Для каждой из стадий минералообразования были выделены минеральные парагенезисы, по линиям устойчивости которых определены граничные значения фугитивностей серы и кислорода. Сохранение пирита и арсенопирита в раннем парагенезисе позволяет провести оценку предельных значений фугитивности серы и кислорода при их образовании. Моновариантное равновесие пирит-пирротин (FeS_2/Fe_7S_8) при 200 °С задает минимальное значение $\lg f_{S_2} > -17$, а моновариантное равновесие арсенопирита ($FeAsS / (FeS_2 + As)$) — максимальные значения $\lg f_{S_2} < -10$ (поле 1, см. рис. 5). Верхний предел фугитивности кислорода оценивается по отсутствию оксидов желе-

Таблица 5. Уравнения реакций, рассчитанные значения их констант при 100 и 200 °С, а также уравнения для расчета фугитивностей серы и кислорода

№	Равновесие	Уравнения реакций	$\lg K_{T,i}$		$\lg f_{S_2} / \lg f_{O_2}$
			100 °С	200 °С	
1	$S_{s,liq}^0 / S_{2,g}$	$2S_{s,liq}^0 = S_{2,g}$	-9.40	-5.78	$\lg K_1$
2	Ag_s^0 / Ag_2S	$4Ag_s^0 + S_{2,g} = 2Ag_2S$	21.00	15.42	$-\lg K_2$
3	Ag_s^0 / Ag_2SO_4	$2Ag_s^0 + 0.5S_{2,g} + 2O_{2,g} = Ag_2SO_4$	87.86	64.81	$-2 \lg K_3 - 4 \lg f_{O_2}$
4	Ag_2S / Ag_2SO_4	$Ag_2S + 2O_{2,g} = Ag_2SO_4$	77.36	57.10	$-0.5 \lg K_4$
5	$Ag_{0.75}Au_{0.25} / Ag_3AuS_2$	$4Ag_{0.75}Au_{0.25} + S_{2,g} = Ag_3AuS_2$	16.32	10.58*	$-\lg K_5$
6	$Ag_{0.5}Au_{0.5} / AgAuS$	$2Ag_{0.5}Au_{0.5} + 0.5S_{2,g} = AgAuS$	6.90	4.60	$-2 \lg K_6$
7	$Ag_2S + Ag_{0.5}Au_{0.5} / Ag_3AuS_2$	$Ag_2S + 2Ag_{0.5}Au_{0.5} + 0.5S_{2,g} = Ag_3AuS_2$	7.24	4.89	$-2 \lg K_7$
8	$FeAsS / FeS_2 + As_s^0$	$FeAsS + 0.5S_{2,g} = FeS_2 + As_s^0$	7.80	5.12	$-2 \lg K_8$
9	$FeAs_2 / FeAsS + As_s^0$	$FeAs_2 + 0.5S_{2,g} = FeAsS + As_s^0$	12.48	8.87	$-2 \lg K_9$
10	$CuFeS_2 / Cu_3FeS_4 + FeS_2$	$5CuFeS_2 + S_{2,g} = Cu_3FeS_4 + 4FeS_2$	17.43	10.49	$-\lg K_{10}$
11	$CuFeS_2 / Cu_3FeS_4 + Fe_3O_4$	$15CuFeS_2 + 8O_{2,g} = 3Cu_3FeS_4 + 4Fe_3O_4 + 9S_{2,g}$	229.23	183.77	$0.11 \lg K_{11} + 0.89 \lg f_{O_2}$
12	$CuFeS_2 / Cu_3FeS_4 + Fe_2O_3$	$5CuFeS_2 + 3O_{2,g} = Cu_3FeS_4 + 2Fe_2O_3 + 3S_{2,g}$	94.75	74.75	$0.33 \lg K_{12} + \lg f_{O_2}$
13	Fe_7S_8 / FeS_2	$Fe_7S_8 + 3S_{2,g} = 7FeS_2$	73.87	49.17	$-0.33 \lg K_{13}$
14	Fe_7S_8 / Fe_3O_4	$3Fe_7S_8 + 14O_{2,g} = 7Fe_3O_4 + 12S_{2,g}$	533.15	413.47	$0.08 \lg K_{14} + 1.17 \lg f_{O_2}$
15	FeS_2 / Fe_3O_4	$3FeS_2 + 2O_{2,g} = Fe_3O_4 + 3S_{2,g}$	44.50	37.99	$0.33 \lg K_{15} + 0.67 \lg f_{O_2}$
16	FeS_2 / Fe_2O_3	$2FeS_2 + 1.5O_{2,g} = Fe_2O_3 + 2S_{2,g}$	38.84	32.08	$0.5 \lg K_{16} + 0.75 \lg f_{O_2}$
17	Fe_3O_4 / Fe_2O_3	$2Fe_3O_4 + 0.5O_{2,g} = 3Fe_2O_3$	27.51	20.25	$\lg f_{O_2} = -2 \lg K_{17}$
18	$PbS / PbSO_4$	$PbS + 2O_{2,g} = PbSO_4$	96.60	72.27	$\lg f_{O_2} = -0.5 \lg K_{18}$
19	Cu_2S / CuS	$Cu_2S + 0.5S_{2,g} = 2CuS$	7.18	4.51	$-2 \lg K_{19}$
20	Cu_2S / Cu_2O	$Cu_2S + 0.5O_{2,g} = Cu_2O + 0.5S_{2,g}$	2.90	2.02	$2 \lg K_{20} + \lg f_{O_2}$
21	Cu_2O / CuO	$Cu_2O + 0.5O_{2,g} = 2CuO$	13.95	9.82	$\lg f_{O_2} = -2 \lg K_{21}$
22	Cu_2S / CuO	$Cu_2S + O_{2,g} = 2CuO + 0.5S_{2,g}$	16.84	11.85	$2 \lg K_{22} + 2 \lg f_{O_2}$
23	CuS / CuO	$CuS + 0.5O_{2,g} = CuO + 0.5S_{2,g}$	4.83	3.66	$2 \lg K_{23} + \lg f_{O_2}$

Примечание. Данные со звездочкой — экстраполяция термодинамических данных. $K_{T,i}$ — константа равновесия i -й реакции при температуре T .

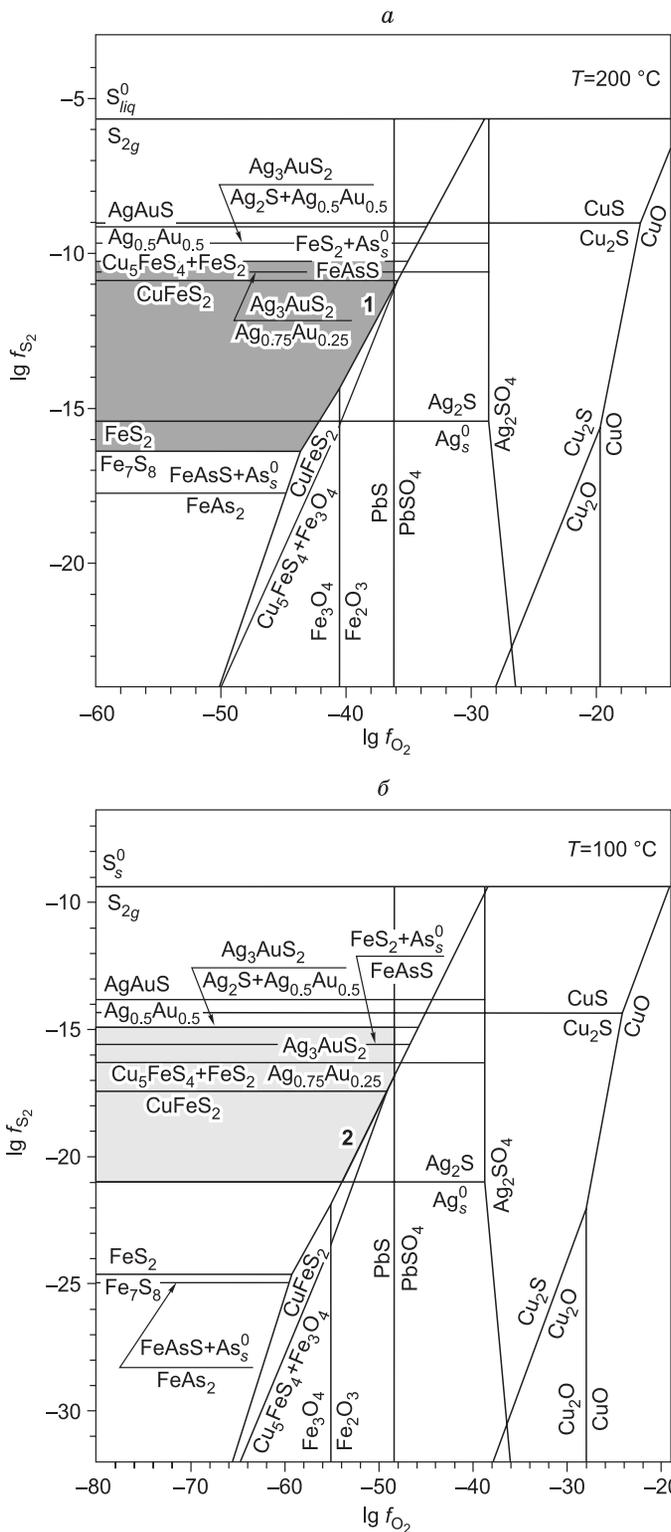


Рис. 5. Диаграммы $\lg f_{S_2}$ — $\lg f_{O_2}$ при 200 (а) и 100 °С (б) и поля устойчивости минеральных ассоциаций месторождения Пепенвеем:

поле 1 — пирит (+As) + арсенопирит, поле 2 — акантит + самородное золото.

за (магнетит, гематит) и сульфата свинца (англезит) ($\lg f_{O_2} < -36$).

Для поздней стадии минералообразования месторождения Пепенвеем граничные значения фугитивностей летучих были оценены при 100 °С на основе полей устойчивости самородного золота и сульфида Ag. Верхний предел фугитивности серы ограничен линией устойчивости самородного золота состава $Ag_{0.5}Au_{0.5}$ (пробность 650 ‰) и акантита с ютенбогаардитом ($Ag_3AuS_2/(Ag_{0.5}Au_{0.5} + Ag_2S)$) $\lg f_{S_2} < -15$, а нижний предел — линией устойчивости акантит/самородное серебро (Ag_2S/Ag^0) $\lg f_{S_2} > -21$ (поле 2, см. рис. 5). Граничные значения $\lg f_{O_2} < -48$ соответствуют отсутствию оксидов железа (магнетит, гематит) и сульфата свинца (англезит).

Для оценки физико-химических параметров рудообразования нами были также использованы несколько широко известных минералов-геотермометров и минералов-индикаторов состава среды. В расчетах температуры минералообразования, необходимые в оценочных уравнениях, были заданы в интервале 137—236 °С, согласно проведенным термобарогеохимическим исследованиям.

Наиболее распространенным минералом-индикатором фугитивности серы в гидротермальном процессе является Fe-содержащий сфалерит. Согласно [Skinner, 1959; Barton, Toulmin, 1966], наличие $Cd < 1$ мас.% и $Cu < 0.1$ мас.% не влияет на результаты оценки f_{S_2} в системе Fe—Zn—S, в связи с этим в расчетах взяты составы сфалерита с низким содержанием этих примесей. Для оценки $\lg f_{S_2}$ нами были использованы уравнения $\lg f_{S_2} = 14.32 - 15460/T - 2 \cdot \lg X_{FeS}$ [Barton, Skinner, 1979] и $\lg f_{S_2} = 13.30 - 14680/T - 2 \cdot \lg X_{FeS}$ [Scott, Barnes, 1971], где X_{FeS} — мольная доля FeS в сфалерите, T — температура (К). Приведенные уравнения выведены

для температур выше 300 °С, поэтому интерпретация в область более низких температур дает возможность получить весьма приблизительные оценки. Согласно проведенным вычислениям, для образования сфалерита при температурах 137—236 °С необходимы фугитивности серы $\lg f_{S_2}$ от -20.9 до -18.3 и от -14.5 до -12.3 соответственно. Рассчитанные по разным уравнениям эти характеристики имеют близкие значения и не выходят за пределы оцененных выше граничных значений f_{S_2} .

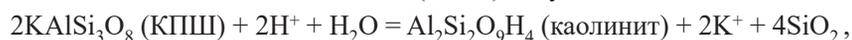
Наличие арсенопирита в тесном парагенезисе с пиритом, а также состав арсенопирита позволяют оценить фугитивность серы, температуру и pH гидротермального раствора. В основе арсенопиритового геотермометра лежат экспериментальные исследования зависимости его состава от температуры и летучести серы [Clark, 1960; Kretschmar, Scott, 1976; Бортников, 1993]. Присутствие разновидности арсено-

пирита с повышенными концентрациями серы относительно идеального стехиометрического состава ($S/As \geq 1$) (см. табл. 1) в рудах исследуемого месторождения свидетельствует о средних и низких температурах рудоотложения ($< 300^\circ\text{C}$) и $\lg f_{S_2} < -10$ [Kretschmar, Scott, 1976].

Электрум-акантитовый парагенезис часто используется исследователями для оценки фугитивности серы [Shikazono, 1985; Молошаг, 2009] в эпитермальных обстановках рудоотложения. Состав самородного золота из данного парагенезиса близок к $X_{Ag} = 0.56$. Расчеты, согласно уравнениям из [Barton, Toulmin, 1964], показали, что для формирования такого парагенезиса с указанными составами самородного золота и акантита при температурах $137\text{—}236^\circ\text{C}$ необходимы фугитивности серы $\lg f_{S_2}$ от -19.2 до -15.8 соответственно. Рассчитанные данные лежат в пределах интервала оцененных выше граничных значений f_{S_2} .

Кислотность—щелочность. Согласно экспериментальным работам [Колонин, Пальянова, 1991; Пальянова, 2008], парагенезис арсенопирит + пирит + As устойчив в кислых растворах в диапазоне температур $150\text{—}200^\circ\text{C}$ и близнейтральных — с температурой до 100°C . Термодинамические расчеты [Вилор и др., 2014] показали, что область устойчивости парагенетической ассоциации арсенопирит + пирит находится в интервале температур от 100 до 200°C и pH растворов от 4.0 до 8.5 . Таким образом, ассоциация арсенопирит + пирит могла образоваться при температурах от 100 до 200°C в слабокислых—близнейтральных растворах при значениях фугитивности серы $\lg f_{S_2} < -10$.

Гидротермально-метасоматические изменения вмещающих пород месторождения Пепенвеем представлены пропилитами, кварц-адуляр-серицитовыми метасоматитами и аргиллизитами. Согласно исследованиям метасоматических пород [Жариков, Русинов, 1998], для пропилитизации и аргиллизации характерны слабокислые — близнейтральные растворы. Наличие каолинита в составе гидротермально-преобразованных пород позволяет точнее определить диапазон pH. Для этого были рассмотрены реакции замещения калиевого полевого шпата (КПШ) и мусковита каолинитом:



В соответствии с этими реакциями замещение мусковита каолинитом при температурах $100\text{—}200^\circ\text{C}$ происходит в более кислотных условиях ($\text{pH} = 2.80\text{—}2.17$) по сравнению с замещением калиевого полевого шпата ($\text{pH} = 3.84\text{—}3.38$). Таким образом, показатель pH гидротермального раствора мог достигать от 2.17 до 3.84 в рассматриваемом диапазоне температур. Вероятно, что на начальных этапах минералообразующие растворы характеризовались слабокислыми—близнейтральными pH, а затем сменились кислыми и ультракислыми растворами.

Проведенные исследования показали, что в процессе рудоотложения на фоне понижения температуры от 200 до 100°C происходило уменьшение фугитивностей серы ($\lg f_{S_2}$ от -10 до -21) и кислорода ($\lg f_{O_2}$ от < -36 до < -48), а также смена близнейтральных растворов на более кислые.

ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные минералого-геохимические исследования руд месторождения Пепенвеем позволили расширить набор рудных минералов, описанных в более ранних работах [Берман, Найбородин, 1965; Волков и др., 2006]. Нами были впервые обнаружены стефанит, прустит, пирсеит, науманнит и изучены особенности их химического состава. Согласно результатам этих исследований выявлено, что формирование рудной минерализации происходит в следующей последовательности: марказит — пирит — арсенопирит → халькопирит — сфалерит — галенит → сульфосоли Ag — блеклые руды — самородное золото. Катаклиз арсенопирита и пирита, а также широкое распространение брекчиевых текстур свидетельствуют о тектонических деформациях и взрывных процессах [Hedenquist, Henley, 1985], произошедших между формированием пирит-арсенопиритового и полисульфидного парагенезисов. Кроме того, пористая структура пирита с выполнением пор серебросодержащими минералами позволяет предположить участие летучих компонентов и существование резко градиентных условий при кристаллизации [Пальянова и др., 2016].

Минеральный состав руд и последовательность рудоотложения месторождения Пепенвеем имеют сходство с месторождением Морошка [Савва и др., 2015]. По данным А.В. Волкова с соавторами [2018], руды месторождения Пепенвеем характеризуются высокими содержаниями Ag, As, Sb и существенно более низкими, Se и Te, что обуславливает особенность исследуемых руд — широкое распространение сурьмяно-мышьяковистых сульфосолей серебра, в то время как на многих других эпитермальных месторождениях большую роль играют халькогениды золота и серебра (акантит, науманнит, гессит, ютенбогаардтит, петровскаит, реже фишессерит). Ранее на основании комплексных исследований руд шести Au-Ag месторождений ОЧВП [Пальянова и др., 2016; Zhuravkova et al., 2017; Журавкова и др., 2019], нами установлено, что формирование сульфоселенидов серебра науманнитового ряда происходит в восстановительных условиях из близнейтральных растворов при значениях $\lg f_{S_2}$ от -21 до -13 и $\lg f_{Se_2}$ от

Таблица 6.

Сравнительный анализ минерального состава руд эпitherмальных Au-Ag месторождений ОЧВП и физико-химических условий их образования

Месторождение	Минеральный состав руд	$T_{\text{гом.}}^{\circ\text{C}} / C, \text{ мас. \% NaCl-экв.}$	$\lg f_{\text{S}_2}$	$\lg f_{\text{O}_2}$	Источник
Чукотский сегмент ОЧВП					
Пепенвеем	Pu + Apy + Gn + Sp + Ccp + Ac-Nmt + Pol + Prg + Prst + Pear + Au-Ag	236—137/1.6—0.2	от -10 до -21	от < -36 до < -48	[Настоящая работа]
Коррида	Pu + Apy + Gn-Claus + Sp + Ccp + Ac-Nmt + Uyt-Fish + Pol + Prg + Au-Ag + AgClBr	340—160/3.5—0.18	от -6 до -27	от -36 до -62	[Kolova et al., 2021]
Купол	Pu + Apy + Ccp + Gn + Sp + Ac + Stef + Pol + Frb + Prg + Fhl + Pear + Uyt + Nmt + Au-Ag	276—120/1.9—0.3	—	—	[Волков и др., 2012]
Валунистое	Pu + Sp + Ac-Nmt + Uyt-Pet + Frb + Au-Ag	354—174/1.4—0.2	от -2 до -23	от < -23 до < -48	[Журавкова и др., 2019; Волков и др., 2020]
Охотский сегмент ОЧВП					
Джультта	Pu + Gn + Sp + Ac-Nmt + Frb + Pol + Uyt-Pet + Au-Ag	230—105/9.2—0.5	от -9 до -22	от -38 до -60	[Пальянова и др., 2016]
Роговик	Pu + Gn + Sp + Ccp + Ac-Nmt + Prst-Prg + Au-Ag	300—120/10.5—0.1	от -19 до -24	от -50 до -65	[Журавкова и др., 2015; Zhuravkova et al., 2017]

Примечание. Frb — фрейбергит, Uyt — ютенбогаардит, Pet — петровскит, Pol — полибазит, Fish — фишесерит, Claus — клауситалит, AgClBr — хлориды и бромиды серебра. Обозначения других минералов см. в табл. 3.

–26 до –17, а сульфоселениды серебра акантитового ряда образуются позднее науманнита в более окислительных условиях и при значениях $\lg f_{\text{S}_2}$ от –15 до –11 и $\lg f_{\text{Se}_2} < -20$. Вероятно, что важным фактором формирования парагенетических ассоциаций с участием сульфосолей серебра является не только летучесть серы и селена, но отношение Ag/Sb (и/или As) в системе.

Согласно результатам термодинамических расчетов установлено, что рудная минерализация месторождения Пепенвеем образовалась на фоне уменьшения фугитивностей серы $\lg f_{\text{S}_2}$ от –10 до –21 и кислорода $\lg f_{\text{O}_2}$ от < –36 до < –48, а также смены близнейтральных растворов на более кислые. Полученные данные, в отличие от таковых для месторождений Валунистое и Коррида, имеют меньший диапазон и принципиально отличаются от характера изменения этих показателей для месторождений Джультта и Роговик (табл. 6). Последние формировались при увеличении активности S, вследствие чего в их рудах широкое распространение имеют акантит и S-науманнит. Поскольку активность серы в процессе рудоотложения месторождения Пепенвеем уменьшалась, то условия для развития акантита и S-науманнита в данном случае были неблагоприятными, что и подтверждается их незначительным количеством.

В настоящее время препятствием при проведении физико-химического моделирования на исследуемом объекте является отсутствие термодинамических данных для некоторых фаз. Термодинамические свойства сульфосолей серебра изучены в недостаточной степени. Свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия при 298.15 К и давлении 1 бар для фаз систем Ag—Sb—S и Ag—As—S экспериментально установлены в работах [Головей и др., 1974; Bryndzia, Kleppa, 1989; Воронин, 2014; Гасанова и др., 2014]. Однако отсутствие значений коэффициентов теплоемкости для миаргирита, прустита, пираргирита и стеганита не позволяет осуществить модельные расчеты при температурах, отличных от температур окружающей среды, и затрудняет проведение полного термодинамического анализа полей устойчивости минеральных ассоциаций. В данной работе фугитивности серы и кислорода были оценены по минеральным равновесиям с участием пирита, пирротина, арсенопирита, самородного золота и серебра, Au-Ag сульфидов, однако нанесение на диаграммы реакций с участием сульфосолей серебра могло бы уточнить и скорректировать оценочные диапазоны этих параметров.

Термобарогеохимическими методами определено, что кварц, слагающий жилы и прожилки месторождения Пепенвеем, образовался при участии низкоконцентрированных (1.6—0.2 мас. % NaCl-экв.) хлоридных растворов, при понижении температуры от 236 до 137 °С. В подобных температурных условиях образовались руды месторождения Джультта и Купол (см. табл. 6), в отличие от месторождений Коррида, Валунистое и Роговик, которые формировались при более высоких температурах. Низкие концентрации солей могут свидетельствовать об участии растворов в процессе рудоотложения, образованных в результате смешения глубинных флюидов с инфильтрационными близповерхностными метеорными водами [Волков и др., 2018]. Таким образом, проведенные комплексные исследования руд месторождения Пепенвеем позволяют уверенно отнести его к золото-серебряным эпitherмальным месторождениям адуляр-серицит-кварцевого типа, по международной классификации low-sulfidation типа [Rye, 1993; White, Hedenquist, 1995; Hedenquist et al., 2000; Taylor, 2007], широко распространенных (Двойное, Джультта и др.) в структурах ОЧВП [Волков и др., 2018].

В работе [Волков и др., 2018] показано, что по данным валового анализа флюидных включений в составе растворов месторождения Пепенвеем обнаружены частицы SO_4^{2-} , Cl^- и HCO_3^- , а также K, Na, Fe, Ca, Mg. Нашими исследованиями показано преобладание соединений натрия и калия с примесью магния и железа.

Локализация рудных тел месторождения Пепенвеем в амгеньской толще, образованной на завершающем вулканоматматическом этапе формирования ОЧВП, наличие в рудном поле низкотемпературных метасоматических изменений и зафиксированные сравнительно низкие температуры образования кварца жильных тел позволяют предположить незначительный эрозионный срез изученного объекта, что дает возможность оценить его потенциал на глубину как высокий.

ВЫВОДЫ

Месторождение Пепенвеем характеризуется развитой золото-серебро-сульфосольной минерализацией и относится к адуляр-кварц-серицитовому (LS) типу эпитермальной формации. Процесс рудоотложения протекал в следующей последовательности: на ранней стадии отлагались пирит, арсенопирит, марказит, далее сульфиды Pb, Zn и Cu и в завершении произошло отложение самородного золота и других минералов Ag. Формирование жильно-прожилковой рудной минерализации месторождения Пепенвеем происходило из натрий-хлоридных рудообразующих растворов, обогащенных ионами Mg и Fe, изменяющихся от близнейтральных в кислые, при снижении температуры от 236 до 137 °C, уменьшения солёности гидротерм от 1.6 до 0.2 мас. % NaCl-экв., а также фугитивностей серы ($\lg f_{\text{S}_2}$ от -10 до -21) и кислорода ($\lg f_{\text{O}_2}$ от <-36 до <-48). По сравнению с другими Au-Ag месторождениями Чукотки, для которых характерно широкое распространение халькогенидов золота и серебра с Se и Te, рудоотложение на месторождении Пепенвеем происходило при более низких температурах и фугитивностях селена, теллура и кислорода, что привело к образованию эпитермальной Au-Ag минерализации LS-типа.

В практическом отношении месторождение является перспективным промышленным объектом.

Работа подготовлена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 «Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России».

ЛИТЕРАТУРА

Акинин В.В., Миллер Э.Л. Эволюция известково-щелочных магм Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // Петрология, 2011, т. 19, № 3, с. 249—290.

Бабкин П.В., Еремин Р.А., Тренина Т.И. Стефанит из золото-серебряного рудопроявления Северо-Востока СССР // ДАН СССР, 1969, т. 186, № 4, с. 908—910.

Берман Ю.С. Дайки рудного участка Пепенвеем // Тр. СВКНИИ, 1965, вып.12, с. 231—236.

Берман Ю.С., Найборodin В.И. Вторичные кварциты и золото-серебряное оруденение Пепенвеемского рудного поля // Рудоносность вулканогенных образований Северо-Востока Дальнего Востока. Магадан, СВКНИИ, 1967, с. 117—120.

Берман Ю.С., Казаринова Е.И. Первая находка агвиларита в СССР // Докл. АН СССР, 1968, т. 183, № 6, с. 1406—1409.

Борисенко А.С. Изучение солевого состава растворов газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика, 1977 (8), с. 16—27.

Бортников Н.С. О достоверности арсенопиритового и арсенопирит-сфалеритового геотермометров // Геология рудных месторождений, 1993, т. 35, № 2, с. 177—191.

Василенко В.П. Метасоматиты Пепенвеемского рудного поля // Геодинамика, магматизм и минерализация континентальных окраин севера Пацифики. Материалы Всероссийского совещания, посвященного 90-летию академика Н.А. Шило. Магадан, 3—6 июня 2003 г. Т. 3. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2003, с. 145—148.

Вилор Н.В., Казьмин Л.А., Павлова Л.А. Формирование арсенопирит-пиритового парагенезиса на месторождениях золота (термодинамическое моделирование) // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (7), с. 1044—1064.

Волков А.В., Гончаров В.И., Сидоров А.А. Месторождения золота и серебра Чукотки. Магадан, Изд-во СВКНИИ ДВО РАН, 2006, 221 с.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Бянкин М.А., Уютнов К.В., Колова Е.Е. Рудообразование на Au-Ag-эпитермальном месторождении Купол, по данным изучения флюидных включений (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений, 2012, т. 54, № 4, с. 350—359.

Волков А.В., Галямов А.Л., Сидоров А.А. Перспективы развития добычи золота в Чукотском автономном округе // Арктика: экология и экономика, 2017, № 4 (28), с. 83—97, doi: 10.25283/2223-4594-2017-4-83-97.

Волков А.В., Сидоров А.А., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Мурашов К.Ю. Особенности эпitherмального рудообразования в Охотско-Чукотском вулканоплутоническом поясе // Вулканогеология и сейсмология, 2018, № 6, с. 3—22.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Винокуров С.Ф., Андреева О.В., Киселева Г.Д., Галямов А.Л., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В. Эпitherмальное Au-Ag месторождение Валунистое (Восточная Чукотка, Россия): геологическое строение, минералого-геохимические особенности и условия рудообразования // Геология рудных месторождений, 2020, т. 62, № 2, с. 107—133.

Воронин М.В. Определение термодинамических свойств фаз (минералов) в системах Ag—Se, Ag—Sb, Ag—Sb—S и Ag—Bi—S методом электродвижущих сил: Автореф. дис.... к.х.н. М., 2014, 28 с.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., Мир, 1968, 368 с.

Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Зломанов В.П., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование системы $Ag_2S—As_2S_3—S$ методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 // Неорганические материалы, 2014, т. 50, № 1, с. 11—14.

Головей М.И., Шарко Г.Н., Гурзан М.И. Энтальпии плавления Ag_3AsS_3 и Ag_3SbS_3 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 2, с. 358—362.

Ермаков Н.П., Долгов Ю.А. Термобарогеохимия. М., Недра, 1979, 272 с.

Жариков В.А., Русинов В.Л. Метасоматизм и метасоматические породы. М., Научный мир, 1998, 492 с.

Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г. Физико-химические условия образования сульфоселенидов серебра на месторождении Роговик (северо-восток России) // Геология рудных месторождений, 2015, т. 57, № 4, с. 351—369.

Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Калинин Ю.А., Горячев Н.А., Зинина В.Ю., Житова Л.М. Физико-химические условия образования минеральных парагенезисов золота и серебра на месторождении Валунистое (Чукотка) // Геология и геофизика, 2019, т. 60 (11), с. 1565—1576.

Колонин Г.Р., Пальянова Г.А. Арсенопиритсодержащие минеральные ассоциации как индикаторы физико-химических условий гидротермального рудообразования // Геохимия, 1991, № 10, с. 1481—1491.

Когляр И.Н., Русакова Т.Б. Меловой магматизм и рудоносность Охотско-Чукотской области: геолого-геохронологическая корреляция. Магадан, Изд-во СВКНИИ ДВО РАН, 2004, 152 с.

Молошаг В.П. Использование состава минералов для оценки физико-химических условий образования колчеданных руд Урала // Литосфера, 2009, № 2, с. 28—40.

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 220 с.

Пальянова Г.А., Савва Н.Е., Журавкова Т.В., Колова Е.Е. Минералы золота и серебра в пиритах малосульфидных руд месторождения Джульетта (северо-восток России) // Геология и геофизика, 2016, т. 57 (8), с. 1486—1508.

Реддер Э. Флюидные включения в минералах. В 2 т. М., Наука, 1987, 632 с.

Савва Н.Е., Колова Е.Е., Фомина М.И. Сравнительная характеристика золото-серебряных руд Центральной Чукотки // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 2015, с. 420—423.

Сахно В.Г., Полин В.Ф., Акинин В.В., Сергеев С.А., Аленичева А.А., Тихомиров П.Л., Молл-Столкап Е.Д. Разновременность формирования Амгуэмо-Канчаланского и Энмываамского вулканических полей ОЧВП по данным изотопного датирования // ДАН, 2010, т. 434, № 3, с. 365—371.

Сидоров А.А. Золото-серебряная формация Восточно-Азиатских вулканических поясов. Магадан, Изд-во СВКНИИ ДВНЦ АН СССР, 1978, 370 с.

Стружков С.Ф., Константинов М.М. Металлогения золота и серебра Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. М., Научный мир, 2005, 320 с.

Barton P.B. Jr., Toulmin P. The electrom-tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems // Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, p. 619—640.

Barton P.B. Jr., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system // Econ. Geol., 1966, v. 61, p. 815—849.

Barton P.B. Jr., Skinner B.J. Sulfide mineral stabilities // Geochemistry of hydrothermal ore deposits. New York, Wiley Interscience, 1979, p. 278—403.

Bodnar R.J. Fluid inclusion systematics in epithermal systems // Rev. Econ. Geol., 1985, № 2, p. 73—97.
Bodnar R.J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of $H_2O—NaCl$ solutions // Geochim. Cosmochim. Acta, 1993, v. 57 (3), p. 683—684.

Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for $H_2O—NaCl$ fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano, Siena, 1994, p. 117—130.

Brown P.E. FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid-inclusion data // Am. Mineral., 1989, v. 74, p. 1390—1393.

Bryndzia L.T., Kleppa O.J. Standard molar enthalpies of formation of sulfosalts in the Ag—As—S system and thermochemistry of the sulfosalts of Ag with As, Sb and Bi // Am. Mineral., 1989, v. 74, p. 243—249.

- Clark L.A.** The Fe-As-S system: phase relations and applications // *Econ. Geol.*, 1960, v. 56, pt. I, p. 1345—1381; pt. II, p. 1631—1652.
- Hedenquist J.W., Henley R.W.** Hydrothermal eruptions in the Waiotapu geothermal system, New Zealand: their origin, associated breccias, and relation to precious metal mineralization // *Econ. Geol.*, 1985, v. 80, p. 1640—1668.
- Hedenquist J., Arribas A.R., Gonzalez-Urien E.** Exploration for epithermal gold deposits // *SEG Rev.*, 2000, v. 13, p. 245—277.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K.** Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // *Am. J. Sci.*, 1978, 278A, p. 1—229.
- Kawakami Y., Yamamoto J., Kagi H.** Micro-Raman densimeter for CO₂ inclusions in mantle-derived minerals // *Appl. Spectrosc.*, 2003, v. 57 (11), p. 1333—1339.
- Kolova E.E., Savva N.E., Zhuravkova T.V., Glukhov A.N., Palyanova G.A.** Au—Ag—S—Se—Cl—Br mineralization at the Corrida deposit (Russia) and physicochemical conditions of ore formation // *Minerals*, 2021, v. 11 (144). <https://doi.org/10.3390/min11020144>.
- Kretschmar U., Scott S.D.** Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe—As—S and their application // *Can. Mineral.*, 1976, v. 14 (3), p. 364—386.
- Pal'yanova G.** Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // *Chem. Geol.*, 2008, v. 255, p. 399—413.
- Pal'yanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V.** Thermodynamic properties of solid solutions in the Ag₂S—Ag₂Se system // *Thermochim. Acta*, 2014, v. 575, p. 90—96.
- Perfetti E., Pokrovski G.S., Ballerat-Busserolles K., Majer V., Gibert Fr.** Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350 °C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of As(OH)₃(aq), AsO(OH)₃(aq) and iron sulfarsenide minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, p. 713—731.
- Pokrovski, G., Gout, R., Schott, J., Zotov, A., Harrichoury, J.-C.** Thermodynamic properties and stoichiometry of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 737—749.
- Rye R.O.** The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment; the stable isotope perspective // *Econ. Geol.*, 1993, v. 88 (3), p. 733—752.
- Scott S.D., Barnes H.L.** Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Econ. Geol.*, 1971, v. 66, p. 653—669.
- Shikazono N.** A comparison of temperatures estimated from the electrum—sphalerite—pyrite—argentite assemblage and filling temperatures of fluid inclusions from epithermal Au-Ag vein-type deposits in Japan // *Econ. Geol.*, 1985, v. 80 (5), p. 1415—1424.
- Skinner B.J.** Effect of manganese on the sphalerite geothermometer (abs.) // *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1959, v. 70, p. 1676.
- Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N.** Experimental determination of the stabilities of Au₂S(cr) at 25 °C and Au(HS)₂⁻ at 25—250 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 3689—3701.
- Taylor B.E.** Epithermal gold deposits // *Mineral deposits of Canada: A synthesis of major deposit types, district metallgeny, the evolution of geological provinces and exploration methods*. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5, 2007, p. 113—139.
- Van den Kerkhof A.M., Hein U.F.** Fluid inclusion petrography // *Lithosphere*, 2001, v. 55 (1—4), p. 27—47.
- White N.C., Hedenquist J.W.** Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration // *SEG Newslett.*, 1995, № 23 (1), p. 9—13.
- Yokokawa H.** Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *J. Natl. Chem. Lab. Ind.*, 305, 1988, v. 83, p. 27—118.
- Zhang Y.G., Frantz J.D.** Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl—KCl—CaCl₂—H₂O using synthetic fluid inclusions // *Chem. Geol.*, 1987, v. 64 (3—4), p. 335—350.
- Zhuravkova T.V., Palyanova G.A., Chudnenko K.V., Kravtsova R.G., Prokopyev I.R., Makshakov A.S., Borisenko A.S.** Physicochemical models of formation of gold—silver mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) // *Ore Geol. Rev.*, 2017, v. 91, p. 1—20.
- <https://thermoddem.brgm.fr>
https://uvelir.info/news/dva_chukotskih_mestorozhdeniya_dostalis_kinross

*Поступила в редакцию 3 февраля 2021 г.,
 принята в печать 31 мая 2021 г.*