

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
СЕВЕРО-ВОСТОЧНЫЙ КОМПЛЕКСНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ

RUSSIA ACADEMY OF SCIENCES  
FAR EAST BRANCH  
NORT-EAST INTERDISCIPLINARY SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE

Е. Э. Тюкова, С. В. Ворошин

СОСТАВ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ АРСЕНОПИРИТА  
В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ  
ВЕРХНЕ-КОЛЫМСКОГО РЕГИОНА  
(к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций)

Ye. E. Tyukova, S. V. Voroshin

ARSENOPYRIT MINERAL COMPOSITION AND PARAGENESSES  
IN ORE DEPOSITS AND HOST ROCKS THROUGHOUT  
THE UPPER KOLYMA RIVER AREA  
(interpreting the genesis of sulfide mineral assemblages)

Магадан  
Magadan  
2007

УДК 549.352:550.4(571.65)

ББК 26.325(2Р55)

Т 981

Ответственный редактор:

доктор геолого-минералогических наук Н. Е. Савва

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук Б. Ф. Палымский,

кандидат геолого-минералогических наук В. А. Сидоров

Тюкова Е. Э., Ворошин С. В.

**Состав и парагенезисы арсенопирита в месторождениях и вмещающих породах Верхне-Колымского региона (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций).** – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2007. – 107 с.

ISBN 978-5-94729-095-0

Проанализированы и обобщены опубликованные материалы по системе Fe – As – S последние 50 лет. Показано, что все экспериментальные работы выполнены только в области высоких температур (более 350°C), а в температурном диапазоне формирования гидротермальных руд причины изменения составов арсенопирита и существующих фаз охарактеризованы недостаточно. Приведено методическое описание полученных для характеристики фазовой диаграммы *температура – состав* системы As – S по сечению *пирит – леллингит* в области температур ниже 350°C по природным объектам и их сопоставление с известными экспериментальными данными. Предложен обширный статистический материал по составу арсенопирита золото-кварцевых, золото-редкометальных, кассiterит-кварцевых, олово-, серебро-полиметаллических и других месторождений. Установлено, что на месторождениях Верхне-Колымского региона имеются дискретные по составу группы арсенопирита, образование которых связано с буферирующим влиянием пирита или леллингита. Наличие нескольких жесткостей состава арсенопирита свидетельствует о резкой смене условий рудообразования и вероятном присутствии двух (и более) разновременных гидротермальных этапов. На конкретных месторождениях проиллюстрирована возможность расшифровки генетических термальных преобразований руд с помощью арсенопирита. Показано, что изменения состава арсенопирита и его парагенезисов на рудных объектах носят универсальный характер.

Ил. 45. Табл. 15. Библиогр.: 126 назв. Прил. CD-ROM.

**Ключевые слова:** арсенопирит, система Fe – As – S, термальный метаморфизм сульфидов.

Публикуется при финансовой поддержке ДВО РАН (проект № 05-III-A-08-128).

N 978-5-94729-095-0

© Тюкова Е. Э., Ворошин С. В., 2007  
© СВКНИИ ДВО РАН, 2007  
© СВНЦ ДВО РАН, 2007

Tyukova Ye. E., Voroshin S. V.

**Arsenopyrite mineral composition and parageneses in ore deposits and host rocks throughout the Upper Kolyma River area (interpreting the genesis of sulfide mineral assemblages).** – Magadan : NEISRI FEB RAS, 2007. – 107 p.

Through these studies, research works published in the last 50 years about the Fe – As – S system were examined and generalized. As it follows from the obtained results, all laboratory tests were made only in high-temperature conditions (higher than 350°C), whereas mechanisms causing changes in composition of arsenopyrite and its coexisting phases within the temperature interval of forming hydrothermal ores still remain unclear. Methods are described to obtain characteristic data about the *temperature – composition* phase diagram for the Fe – As – S system in terms of *pyrite – lollingite* section and for temperatures below 350°C for natural geologic objects; the obtained data are compared with the available laboratory study results. The paper contains ample statistic data about arsenopyrite composition in different deposit types including gold-quartz, gold-rare metal, cassiterite-quartz, tin- and silver-polymetallic and other deposit types. Mineral deposits throughout the Upper Kolyma River area are characterized by compositionally discrete arsenopyrite assemblages, which have been due to the buffer effects of pyrite or lollingite. Different compositional sets of arsenopyrite testify to a drastic change in ore-forming conditions and allow researchers to assume two and more hydrothermal stages, which proceeded in different time intervals. The opportunity to use arsenopyrite as a tool of decoding epigenetic thermal alterations of minerals is exemplified in this paper for some mineral deposits throughout the study area. Changes in the composition of arsenopyrite and its parageneses are shown to be universal.

Ills. 45. Tables 15. Refs.: 126 titles. Suppl. CD-ROM.

**Key words:** arsenopyrite, Fe – As – S system, thermal metamorphism.

Responsible Editor: Dr. N. Ye. Savva

Reviewers : Dr. B. F. Palymsky, V. A. Sidorov

## ВВЕДЕНИЕ

Сульфоарсенид железа – арсенопирит – широко присутствует в рудах всех типов месторождений Верхне-Колымского региона, охватывающего юго-восточную часть Янтарного золотоносного пояса, который представляет собой крупнейшую металлогеологическую единицу на Северо-Востоке Азии и характеризуется обширными областями распространения россыпей золота, а также многочисленных рудных месторождений и выделений золото-кварцевой, золото-сульфидной и золото-редкометалльной минерализации. Пояс сформировался в конце поздней юры – начале раннего мела в результате генезиса Колымо-Омолонского супертеррейна с Северо-Азиатским кратоном и приурочен к структурам пассивной окраины кратона (Верхоянский складчато-надвиговый пояс), Тар-Нерскому и Вилигинскому перикратонным турбидитовым террейнам, а также к Бусно-Дебинскому террейну аккреционного клина, сложенному турбидитами [Текущая..., 2001; Nokleberg et al., 1998].

Аномально высокое содержание мышьяка во вмещающих породах и постоянное отсутствие арсенопирита в рудах и метасоматитах характерны и для смежных металлических провинций, приуроченных к метатерригенным толщам верхоянского комплекса [Кокин, 1984; Кокин, Кокина, 1988]. Этот факт, а также зависимость серо-мышьякового отношения от физико-химических параметров кристаллизации и высокая стабильность минерала к эпигенетическим регressiveным преобразованиям определили роль арсенопирита для исследования как возможного геохимического инструмента при генерализации и расшифровке генезиса месторождений. Важность изучения арсенопирита определяется еще и тем, что во многих случаях он является преобладающим рудным минералом в рудах и метасоматитах месторождений, а в золоторудных объектах служит и концентратором золота, определяя тем самым технологические свойства руд.

Авторы при написании этой работы ставили перед собой цель – совершенствовать методологию использования экспериментальных и теоретических данных о составе и генезисах арсенопирита при реконструкции процессов рудообразования. Для этого были проанализированы литературные данные по системе Fe – As – S, проведена оценка генезиса образования арсенопирита на природных объектах, а полученные данные верифицированы с помощью других геохимических инструментов. Основная часть проб для исследования отобрана в Верхне-Колымском регионе, где локализованы разнообразные месторождения и рудопроявления, содержащие арсенопирит. В сравнительных целях проанализирован арсенопирит из ряда объектов, расположенных в чукотских разрезах, Охотско-Чукотском вулканогенном поясе и на Омолонском массиве. Таким образом, исследованиями был охвачен широкий диапазон вариаций геодинамических и физико-химических условий образования арсенопирита в природных условиях.

При интерпретации генезиса арсенопирита в работе использовались прежде всего генетические ассоциации и состав минерала. На природных объектах установлены различные парагенезисы:  $\text{Asp} + \text{Py} \pm \text{Po}$ ,  $\text{Asp} + \text{Lo} \pm \text{Po}$ , индивидуальный  $\text{Asp}$ , самородный мышьяк +  $\text{Py} \pm \text{Asp}$ , самородный мышьяк +  $\text{Lo} \pm \text{Asp}$ ,  $\text{Asp} + \text{Py} + \text{Lo}$ . Для метаморфического и эпимерального типов оруденения (золото-кварцевое, золото-серебряное, частично молибденит-кварцевое и олово-серебряное) главная парагенетическая ассоциа-

ция  $\text{Asp} + \text{Py}$ , не менее распространен индивидуальный  $\text{Asp}$ . В месторождениях серебро-полиметаллической и олово-полиметаллической специализации, локализованных по периферии зон влияния гранитоидных массивов (за пределами роговиков), наиболее распространены индивидуальный  $\text{Asp}$  и парагенезис  $\text{Asp} + \text{Po} \pm \text{Py}$ . Для постмагматических кассiterит-кварцевого и золото-редкометалльного типов минерализации, очевидно, связанных с гранитоидными интрузиями, главным парагенезисом является  $\text{Asp} + \text{Lo} \pm \text{Po}$ . Этот же парагенезис типичен для высокотемпературных грейзеновых и скарновых месторождений.

Основной аналитический метод, использованный в работе, – количественный микрорентгеноспектральный анализ, который выполнен преимущественно на одном приборе при одинаковых параметрах съемки.

Содержание мышьяка в исследованных нами природных арсенопиритах изменяется в очень широких пределах – 20,4–40,1 ат.%, соответственно диапазон изменения содержаний серы 27,0–45,5 ат.%. Наиболее типичные элементы- примеси для арсенопирита – Ni, Co, Sb – изоморфно входят в структуру этого минерала. Для арсенопирита Верхне-Колымского региона наиболее часто отмечается примесь кобальта, в некоторых образцах (из различных типов минерализации) содержание этого компонента достигает 3–7 мас.% (данаит). При статистической обработке данных из выборок исключались анализы с содержанием Ni, Co, Sb более 0,2%. Такой подход позволяет ограничить интерпретацию результатов рамками трехкомпонентной системы Fe – As – S.

Следует отметить, что использование состава и парагенезисов арсенопирита для генетических реконструкций на месторождениях не столь широко распространено, как это можно было бы ожидать, исходя из теоретических и экспериментальных работ. В ряде публикаций по Северо-Востоку России делается попытка использовать концентрацию основных компонентов этого минерала в качестве типоморфного признака при выделении рудноинформационных типов месторождений [Холмогоров и др., 1977; Гамянин, Лескова, 1979; Гамянин, 2001; Пляшкевич, 2002], но большее значение все-таки придается элементам-примесям в арсенопирите. Очевидно, одной из причин этого являются в ряде случаев достаточно широкие вариации содержаний основных компонентов арсенопирита даже в пределах одного образца, что делает практически невозможным выделение участков, соответствующих буферным ассоциациям с пиритом или леллингитом. Статистическая обработка результатов, примененная в данной работе, в совокупности с парагенетическим анализом позволяет расширить понимание генезиса арсенопиритовых ассоциаций и оценить возможные причины эволюционного или резкого изменения состава этого минерала, обладающего высоким генетико-информационным потенциалом.

В основу монографии положены главным образом результаты, полученные авторами, начиная с 1984 г.

Авторы признательны академику В. И. Гончарову за содействие в публикации ряда материалов, послуживших основой монографии, и выражают особую благодарность д. г.-м. н. Н. Е. Савве за предоставленные материалы по месторождениям Нявленга и Визуальный и редактирование рукописи монографии.

Подготовка монографии к публикации выполнена при поддержке Дальневосточного отделения РАН, гранты № 05-III-A-08-128 и 06-III-A-08-352.

Наиболее важные для геологии результаты сводятся к следующему:

- 1) определены равновесные фазовые отношения в системе Fe – As – S при температуре 600°C, а изменения ассоциаций изучены в области температур 400–800°C. Установлены три инвариантные точки в конденсированных системах, содержащих арсенопирит, которые соответствуют равновесиям:  
пирит + арсенопирит  $\rightarrow$  пирротин + мышьяково-серный расплав (491±12°C);  
арсенопирит + мышьяк  $\rightarrow$  леллингит + мышьяково-серный расплав. (688±3°C);  
арсенопирит  $\rightarrow$  пирротин + леллингит + мышьяково-серный расплав. (702±3°C);
- 2) построена диаграмма зависимости состава арсенопирита от температуры. За меру оценки состава арсенопирита принято межплощадочное расстояние 131. Изменение состава изучено для двух типов ассоциаций, характеризующихся избытком серы или мышьяка в валовом составе. Сделано заключение, что арсенопирит обогащается серой с понижением температуры его образования, независимо от ассоциации;
- 3) экспериментально показано, что высокое всестороннее давление при фиксированной температуре благоприятствует образованию арсенопирита, обогащенного серой;
- 4) отмечена тенденция уменьшения содержания серы в леллингите с понижением температуры его образования;

5) установлено, что уже образованный арсенопирит, особенно высокомышьяковистого состава, устойчив к последующим изменениям. Это иллюстрируется примерами из работы Л. Кларка. При нагревании до температуры 692°C (и 1035 бар) в течение 6 ч синтетический мономинеральный арсенопирит [Кларк, 1966. С. 215] разложился полностью на леллингит + пирротин + стекло. При нагревании природного арсенопирита до температуры 705°C в течение 4 сут произошло его полное разложение на пирротин + леллингит + S-As-жидкость + пар [Кларк, 1966. С. 231]. Л. Кларк синтезировал арсенопирит при температуре 635°C в парагенезисе с леллингитом за 42 сут. Затем к полученному арсенопириту добавил пирит и нагревал эту ассоциацию при 550°C в течение 304 сут. При этом состав арсенопирита едва начал приближаться к равновесию с пиритом А на синтез нового арсенопирита при температуре 550°C ушло всего 84 сут [Кларк, 1966. С. 226]. То есть уже имеющийся арсенопирит привести к равновесию при других условиях (более низкотемпературных) значительно труднее, чем синтезировать новый;

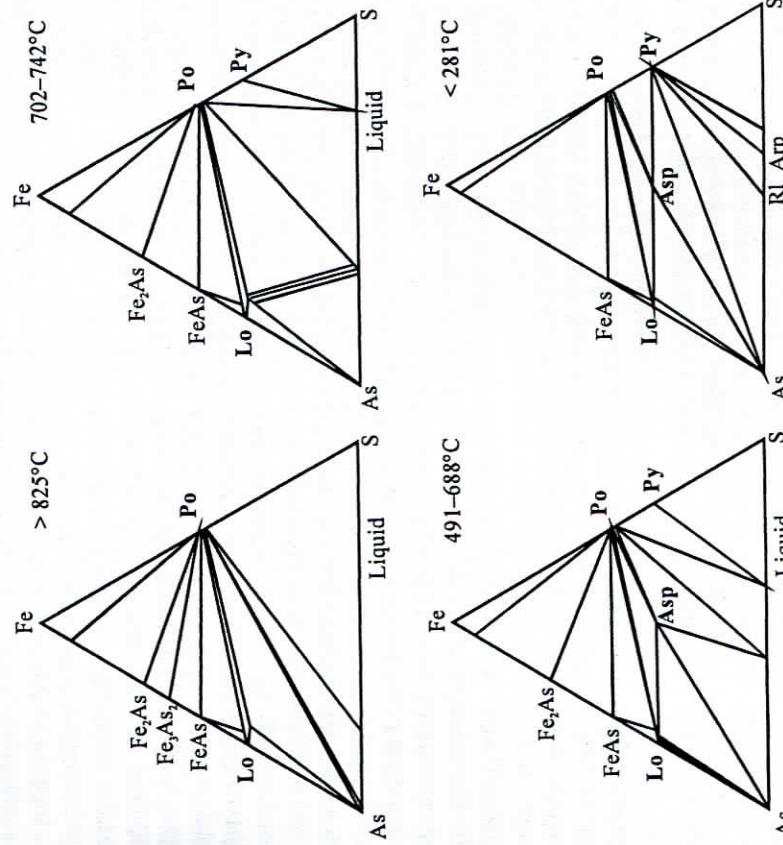
6) показано, что в условиях избытка золота арсенопирит разрушается при температуре около 670°C при давлении, соответствующем инвариантной точке (примерно 1 бар). Нагревание арсенопирита в золотой ампуле до температуры 684 и 692°C приводят к появлению самородного золота в межзерновом пространстве арсенопирита и продуктов его разложения. Л. Кларк предположил, что перенос золота осуществлялся в твердом состоянии путем диффузии по границам зерен и серно-мышьяковым флюидом.

П. Б. Бартон [Barton, 1969] провел серию новых экспериментов в системе Fe – As – S, что позволило, с использованием результатов П. Тулмин и П. Б. Барттона для системы Fe – S [Toulmin, Barton, 1964], получить данные о свободной энергии, энталпии и энтропии образования основных мышьяксодержащих фаз.

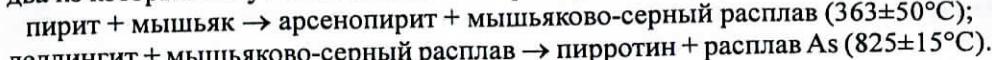
## ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАБОТ

### Фазовые взаимоотношения арсенопирита в системе Fe – As – S

Практический интерес к бинарным подсистемам тройной системы Fe – As – S нашел отражение в исследовательских работах начала XX в. [Beutell, 1911; Buerger, 1932; Lukesh, 1940; Gronvold, Haraldsen, 1952], но основополагающей по фазовым взаимоотношениям в системе Fe – As – S следует назвать работу Л. Кларка [1966], который провел серию экспериментов в высокотемпературной области (рис. 1).



П. Б. Бартон определил температуру еще четырех инвариантных равновесий, два из которых могут быть полезными при изучении природных ассоциаций:



Основная часть результатов была представлена в виде диаграмм в координатах активность серы – температура, которые широко используются для изображения реакций сульфидизации. П. Б. Бартон [Barton, 1969] указал, что «пирротин не совместим с кристаллическим мышьяком», но не уточнил, при какой температуре.

У. Кречмар и С. Д. Скотт [Kretschmar, Scott, 1976] продолжили эксперименты, использовав для ускорения реакций при низких температурах сухие эвтектические галоидные флюсы. По результатам этих исследований диаграмма зависимости состава арсенопирита от температуры в различных ассоциациях была распространена на область температур ниже 400°C. При температурах выше 550°C результаты эксперимента У. Кречмара и С. Д. Скотта согласуются с данными Л. Кларка, однако ниже этой температуры синтезированный ими арсенопирит во всех ассоциациях более богат серой по сравнению с данными Кларка. Была также построена диаграмма в координатах  $\log a(S_2)$  – температура с изоплетами арсенопирита в атомных процентах мышьяка. Поставлен под сомнение вывод Л. Кларка о значительном влиянии внешнего давления на состав арсенопирита. У. Кречмар и С. Д. Скотт усовершенствовали кривую для определения состава арсенопирита на основе рентгенометрических данных, которая описывается уравнением:

$$\text{at.\% As} = 866,67d(131) - 1381,12$$

с погрешностью определения в форме одного стандартного отклонения  $\pm 0,45$  at.\% As. Этими же авторами изучен интервал вариаций составов природных арсенопиритов из различных ассоциаций. Сделан вывод, что пределы составов природных арсенопиритов зависят от существующих минералов системы Fe – As – S и эти пределы очень хорошо соответствуют экспериментальным данным. Для успешного применения составов арсенопирита в целях геотермометрии рекомендованы следующие ограничения:

1) арсенопирит следует внимательно выбирать из равновесных, забуферированных по  $a(S_2)$  ассоциаций. Так как доказать равновесие очень трудно (подчас невозможно), то обычно этот вопрос в природных образцах решается с большой долей субъективности на парагенетической и структурно-текстурной основе;

2) общее содержание элементов-примесей в арсенопирите не должно превышать 1 мас.%;

3. Значение  $d(131)$  следует определять с отожженным  $\text{CaF}_2$  в качестве эталона и использовать параметр  $a = 5,4626 \text{ \AA}$  для согласования с кривой, определенной У. Кречмаром и С. Д. Скоттом;

4) в качестве эталона для рентгеноспектрального микроанализа необходимо использовать арсенопирит с доказанной однородностью и точно установленным составом. Содержание мышьяка, определенное с помощью леллингита или мышьяка в качестве стандарта, будет завышенным, так как мышьяк имеет в этих соединениях иную связь, чем в арсенопирите.

З. Д. Шерп с соавторами [Sharp et al., 1985], используя данные предыдущих исследователей, обсуждают влияние давления на состав арсенопирита. Проведенные в этой работе вычисления показывают, что давление должно смещать буферные линии в системе Fe – As – S к более высоким значениям фугитивности серы. Увеличение давления должно также уменьшать содержание мышьяка в арсенопирите, сосуществующем с леллингитом, но, скорее всего, незначительно влияет на состав арсенопирита, сосуществующего с пиритом. Повышение давления должно увеличивать верхний предел устойчивости арсенопирита, сосуществующего с пиритом, приблизительно на 14°C/кбар.

Рассматривая парагенезисы арсенопирита в системе Fe – As – S в зависимости от температуры и фугитивности серы при постоянном давлении, З. Д. Шерп с соавторами приходят к заключению, что в случае если состав арсенопирита находится на линии бинарного сечения пирит – леллингит и забуферирован либо пиритом, либо леллингитом, то он должен быть фиксированным при фиксированной температуре. При отклонении состава арсенопирита от идеальной бинарной линии потребуются уже две дополнительные фазы для того, чтобы его забуферировать. Следствием такого рассмотрения является изменение наклона изоплет арсенопирита в полях пирита и леллингита на диаграмме У. Кречмара и С. Д. Скотта в координатах  $\log f(S_2)$  – T(C) до вертикального при условии, что арсенопирит лежит на бинарной линии пирит – леллингит. В этом случае выделение двух леллингитсодержащих и трех пиритсодержащих линий на фазовой диаграмме состав – температура бинарной системы пирит – леллингит неправомочно.

Этими же исследователями [Sharp et al., 1985] приведены примеры применения состава арсенопирита в качестве геотермометра для месторождений, характеризующихся различными физико-химическими условиями формирования. Параллельное определение температур и давлений проводилось с использованием фазовых равновесий силикатов, изотопного фракционирования и газово-жидких включений. На основании результатов, полученных с использованием различных методов, сделан важный в практическом отношении вывод о том, что применение арсенопирита в качестве геотермометра следует ограничить рамками условий зеленосланцевой и низкотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма.

Вл. К. Козлов с соавторами [1986] на основе изучения природных парагенетических ассоциаций арсенопирита определили границы полей на фазовой диаграмме состав – температура бинарной системы  $\text{FeS}_2$  –  $\text{FeAs}_2$  в области температур гидротермальных процессов. Результаты этих исследований хорошо согласуются с экспериментальными данными, проверенными на обратимость и равновесность, и закономерно продолжают их в низкотемпературной области. Наиболее важным является обнаружение выклинивания поля арсенопирита в низкотемпературной области, т. е. вероятное существование еще одной инвариантной точки в системе Fe – As – S [Тюкова, Козлов, 1986; Тюкова, Ворошин, 2004]. По результатам исследований сделан вывод, что при температуре около 250°C происходит реакция разложения арсенопирита на ассоциацию пирита и леллингита. На фазовой диаграмме это выражается в исчезновении поля арсенопирита, коннод  $\text{FeAsS} - \text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,  $\text{FeAsS} - \text{As}$  и в появлении конноды  $\text{FeAs}_2 - \text{FeS}_2$  при понижении температуры. В природных условиях при понижении температуры эта реакция маловероятна вследствие высокой устойчивости арсенопирита к

ретроградным реакциям. Однако тот факт, что в заведомо низкотемпературных природных образцах арсенопирит не встречается, служит подтверждением существования нижнего предела устойчивости арсенопирита, т. е. при повышении температуры этот минерал не может образовываться вплоть до точки нижнего предела устойчивости на фазовой диаграмме. В рамках данной конфигурации линий на диаграмме состав – температура в низкотемпературной области получают объяснение необычные ассоциации пирита с высокомышьяковистым арсенопиритом, которые отмечались при исследовании природных объектов. В этой же работе приводятся результаты изучения составов леллингита и пирита, парагенетических арсенопириту, что в совокупности с единичными данными Л. Кларка по составу леллингита в высокотемпературной области позволило наметить поля минералов на фазовой диаграмме состав – температура по сечению  $\text{FeS}_2 - \text{FeAs}_2$  в системе Fe – As – S. Более детально методика построения и сама фазовая диаграмма рассмотрены далее.

Вслед за работами З. Д. Шерпа с соавторами [Sharp et al., 1985], Вл. К. Козлова с соавторами [1986] с использованием аналогичного методического подхода, основанного на микрорентгеноспектральном определении состава арсенопирита и сосуществующих минералов, а температур – путем гомогенизации флюидных включений, была опубликована работа Н. С. Бортникова [1993], носившая ревизионный характер. Н. С. Бортников пришел к выводу, что арсенопиритовый геотермометр можно использовать «для оценки температур минералообразования высокотемпературных гидротермальных и слабометаморфизованных месторождений». А для его применения при температурах ниже 400°C требуются дополнительные экспериментальные исследования. Применять сфалерит-арсенопиритовый геотермометр при современном уровне его исследования автор вообще не рекомендует.

### Влияние физико-химических обстановок на устойчивость арсенопирита

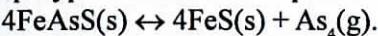
После появления первых термодинамических констант для реакций с участием арсенопирита П. Б. Бартоном [Barton, 1969] были выполнены многочисленные расчеты и эксперименты в целях определения полей устойчивости минералов системы Fe – As – S в зависимости от различных физико-химических обстановок их формирования.

Е. З. Бурьяннова [1977] проанализировала возможность образования минералов мышьяка в низкотемпературных осадочных процессах (при температуре 25°C и общем давлении 1 атм) и рассчитала поля устойчивости в зависимости от Eh, pH, P(As<sub>2</sub>), P(S<sub>2</sub>), P(O<sub>2</sub>) среды. К числу наиболее важных выводов относится то, что арсенопирит и леллингит в области устойчивости воды реализуются в щелочных и резко восстановительных условиях. Она же констатировала, что образование леллингита в осадочном процессе при низких температурах возможно и термодинамически обосновано.

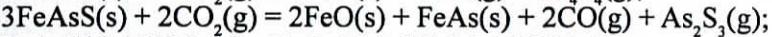
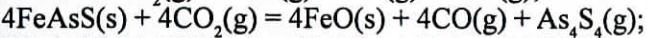
А. Б. Кольцов [1983] рассчитал равновесия минералов и их растворимость в системе Fe – As – S – H<sub>2</sub>O при температурах 90 и 300°C. Результаты были представлены в виде диаграмм в координатах Lg f(H<sub>2</sub>) и Lg a(sum S). На диаграммах отчетливо проявляется зависимость парагенетических ассоциаций арсенопирита от окислительно-восстановительных условий их образования. Так,

парагенезис арсенопирит + леллингит + пирротин реализуется в более восстановительной среде, чем арсенопирит + пирит + пирротин, а ассоциация арсенопирит + пирит + самородный мышьяк свидетельствует о еще более окислительной обстановке при прочих равных условиях в системе.

Н. Чакраборти и Д. Линч [Chakraborti, Lynch, 1983] рассчитали равновесия для системы Fe – As – S – O и построили ряд диаграмм при температуре 525 и 700°C. Они провели экспериментальные работы с целью выяснить влияние температуры, степени измельчения арсенопирита, а также различных воздушных сред (инертная, восстановленная, окисленная) на количество мышьяка, удаляющегося из арсенопирита. Исследования показали, что максимально интенсивное удаление As происходит в окисленной атмосфере, соответственно уменьшаясь в восстановленной и инертной атмосферах. Более мелкие размеры частиц при истирании и высокая температура также относятся к факторам, ускоряющим диссоциацию арсенопирита. В работе обсуждаются возможные реакции и формы мышьяка при разложении арсенопирита в различных условиях. В интервале температур 525–600°C в инертной обстановке реализуется реакция:

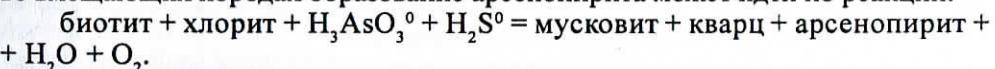


Для этого же интервала температур в восстановительной обстановке характерны реакции:

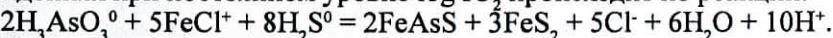


При более высоких значениях Р<sub>As<sub>4</sub></sub> арсенид железа FeAs заменяется на леллингит FeAs<sub>2</sub>, при более низких – на Fe<sub>2</sub>As. В окислительной обстановке арсенопирит разлагается с образованием FeAsO<sub>4</sub>(s), As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s).

По данным К. А. Хенрича и П. Дж. Эдингтона [Henrich, Eadington, 1986], во вмещающих породах образование арсенопирита может идти по реакции:



Совместное осаждение пирита и арсенопирита на золото-кварцевых месторождениях при постоянном уровне log fO<sub>2</sub> происходит по реакции:

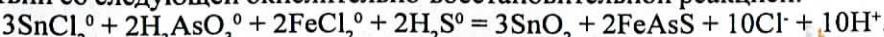


В рудах многих золото-кварцевых месторождений, содержащих арсенопирит, золото осаждается при более низких температурах, чем арсенопирит + пирит. Золото отлагается по границам зерен и по микротрешинкам в арсенопирите, что, с точки зрения авторов, может быть объяснено частичным растворением арсенопирита по реакции:

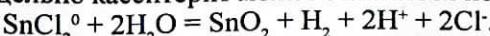


в результате которой образуется red-ox-барьер для осаждения золота. Растворимость арсенопирита зависит в большей степени от фугитивности кислорода, чем от температуры, в отличие от других рудных минералов.

Для оловорудных месторождений совместное отложение кассiterита и арсенопирита в интервале температур 340–400°C может происходить в соответствии со следующей окислительно-восстановительной реакцией:



И отдельно кассiterит может отлагаться по реакции:



Таким образом, при высокой фугитивности кислорода схема отложения минералов следующая: кассiterит  $\rightarrow$  арсенопирит + пирит + сульфиды полиметаллов, а при низкой фугитивности: кассiterит + арсенопирит  $\rightarrow$  пирротин + сульфиды полиметаллов.

Если кристаллизация фаз идет при относительно низкой активности  $H_2S$  и система находится в поле  $H_3AsO_3^0$ , то при высоких температурах вместо пирита должен кристаллизоваться пирротин, который в свою очередь вследствие хорошей растворимости при температуре выше 350°C не сохраняется и в большинстве высокотемпературных образований (например, пегматитах) встречается только леллингит без каких-либо существующих минералов.

Г. Р. Колонин с соавторами [1988] выполнил термодинамические расчеты для изучения устойчивости арсенопирита в растворах разной кислотности-щелочности в интервале температур 25–300°C. Значения pH системы задавались введением в ее состав определенных количеств HCl или NaOH. Основные результаты сводятся к следующему:

1) арсенопирит в интервале температур 25–300°C растворяется конгруэнтно в узкой области pH. Эта область располагается при низких температурах в близкнейтральных растворах, а при повышении температуры смещается в сторону кислых значений;

2) взаимодействие арсенопирита со слабокислыми растворами ( $pH = 3–5$ ) при температуре около 300°C должно привести к появлению парагенезиса арсенопирита с элементарным мышьяком, к которому в более кислых растворах ( $pH < 3$ ) добавляется пирит. С понижением температуры области устойчивости этих парагенезисов смещаются в сторону нейтральных растворов;

3) в близкнейтральных и слабощелочных растворах арсенопирит растворяется инконгруэнтно с образованием магнетита, к которому при дальнейшем повышении щелочности присоединяется леллингит. Результаты контрольных экспериментов, проведенных этими исследователями при температуре 200 и 300°C, хорошо согласуются с расчетными данными.

При дальнейших термодинамических расчетах Г. А. Пальяновой, Г. Р. Колониным [1988] дополнительно в систему вводились сульфиды железа для обеспечения избыточных, по сравнению с предыдущими расчетами, концентраций  $H_2S$  в равновесных растворах. Учитывалось также влияние на устойчивость исходных минеральных ассоциаций летучести водорода в интервале от 0,1 до 10 бар. Основные выводы:

1) для ассоциации арсенопирит + пирит установлено появление в кислых растворах в качестве дополнительной фазы самородного мышьяка. Для щелочных растворов при температуре выше 200°C следует ожидать дополнительно к магнетиту образование пирротина. В восстановительных условиях в качестве дополнительной фазы в этой ассоциации должен образовываться пирротин;

2) взаимодействие ассоциации арсенопирит + пирротин с кислыми растворами приводит к появлению пирита. В щелочных условиях расширяется область устойчивости магнетита, а в сильно щелочных растворах в качестве четвертой фазы образуется леллингит. При воздействии восстановительных растворов на ассоциацию арсенопирита с пирротином основной новообразованной фазой во всем интервале pH оказывается леллингит;

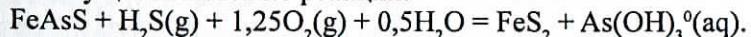
3) в ассоциации арсенопирит + леллингит в кислых растворах появляется элементарный мышьяк, в щелочных – магнетит. Основным продуктом восста-

новления исходной арсенопирит-леллингитовой ассоциации, так же как и арсенопирит-пиритовой, должен быть пирротин.

М. С. Сахарова и Н. Н. Кривицкая [1969] изучили особенности накопления золота на пирите и арсенопирите в зависимости от состава путем электрохимического осаждения золота из хлоридных растворов в интервале температур 20–150°C. Установлено, что осаждение золота на арсенопирите существенно выше, чем на пирите, во всем изученном температурном интервале. В результате проведенных исследований также сделан вывод, что осаждающая способность арсенопирита растет с увеличением содержания мышьяка и уменьшением размера зерен.

Г. Покровски с соавторами [Pokrovski et al., 2002] экспериментально изучал растворение природного арсенопирита сернистого состава в различных по кислотно-основным свойствам средах в интервале температур от 300 до 450°C и давления от 100 до 1000 бар. Растворимость арсенопирита в чистой воде и разбавленных HCl/NaOH растворах без буферирования проявляется в образовании  $As(OH)_3^0$  (aq) и отложении магнетита. В более кислых средах ( $pH \leq 2$ ) арсенопирит растворяется либо стехиометрически, либо с образованием ассоциации  $As - FeAsS$ . В водных растворах, обогащенных  $H_2S$  или  $H_2$ , растворение арсенопирита проявляется в образовании соответственно пирротина ( $\pm$  пирит) и арсенидов железа, которые создают устойчивые ассоциации с арсенопиритом. Авторы приводят значение свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) для арсенопирита в водных растворах в интервале температур 300–450°C в присутствии пирит + пирротин + магнетитовой буферной ассоциации.

При низких температурах (менее 150°C) в современных гидротермальных источниках устойчивы сульфиды мышьяка (аурипигмент, реальгар), при повышенных температурах гидротерм ( $T \geq 200^\circ C$ ) мышьяк предпочтительно содержится в пирите, причем, как предполагают авторы, в виде идеального твердого раствора арсенопирита в пирите. Это предположение, по их мнению, подкрепляется валентностью -1 для мышьяка в обоих минералах (точнее,  $(As,S)^{-1}$ ) и возможностью ограниченного изоморфизма  $FeS_2$  в  $FeAsS$  и  $FeAs_2$ . Равновесие в системе осуществляется по реакции:



Для золотоносных растворов, в которых перенос золота осуществляется в сульфидных комплексах ( $AuHS^0$ ,  $Au(HS)_2^-$ ), авторы, так же как и К. А. Хенрич, П. Дж. Эдингтон [Henrich, Eadington, 1986], объясняют отложение золота на локальных *red-ox*-барьерах при частичном растворении уже раскристаллизованного арсенопирита.

## Кристаллическая структура арсенопирита

В работе Н. Моримото и Л. Кларка [Morimoto, Clark, 1961] на основе выборки из 5 образцов исследовалась зависимость параметров кристаллической структуры арсенопирита от его состава, но в качестве реперной точки для построения графических зависимостей Н. Моримото и Л. Кларк используют данные искусственного образца арсенопирита, параметры элементарной ячейки которого ( $a = 5,828$ ,  $b = 5,720$ ,  $c = 5,792$ ,  $\beta = 113,2^\circ$ ) не соответствуют параметрам природных образцов в его поле состава (29,5 ат.% S).

Исследования кристаллической структуры природных образцов арсенопирита выполнены в работе Е. Э. Тюковой и Т. И. Махоркиной [1990]. Для рентгенофотографических исследований были отобраны 30 образцов арсенопирита, максимально охватывающих область гомогенности составов (28,88–38,40 ат.% S, соответственно 38,38–28,96 ат.% As). Было установлено, что для арсенопирита характерны два типа дифрактограмм, которые соответствуют арсенопиритам с содержанием серы 29,3–36,2 и 35,2–38,4 ат.% (отношение As/S = 0,85–1,25 и 0,89–0,75). Известно, что высокосернистые арсенопириты имеют триклинную структуру, чем, вероятно, и объясняется различие дифрактограмм. Данное предположение не противоречит наблюдающему разрыву в зависимости параметра  $c$  от содержания S и As. Методом линейной регрессии определена зависимость параметров элементарных ячеек арсенопирита ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$ ) от содержания серы и мышьяка в интервале As/S = 0,85–1,25:

$$\begin{aligned} a &= 5,677 + 0,0021 \cdot \text{As} & a &= 5,816 - 0,0020 \cdot S \\ b &= 5,546 + 0,0039 \cdot \text{As} & b &= 5,798 - 0,0036 \cdot S \\ c &= 5,695 + 0,0025 \cdot \text{As} & c &= 5,854 - 0,0023 \cdot S \\ V &= 169,49 + 0,1632 \cdot \text{As} & V &= 180,05 - 0,1538 \cdot S. \end{aligned}$$

Следует отметить, что полученные зависимости отличаются от аналогичных зависимостей, приведенных Н. Моримото и Л. Кларком [Morimoto, Clark, 1961]. Расхождения объясняются как существенно различными объемами выборок (Н. Моримото и Л. Кларк – 5 обр., Е. Э. Тюкова, Т. И. Махоркина – 30), так и существенно различными концентрационными интервалами составов исследованных образцов.

По данным В. В. Мурзина с соавторами [2003], природный арсенопирит месторождений Кочкарское (Урал) и Нежданинское (Якутия) с отношением S/As = 0,98–1,25, изученный методом мессбауэровской спектроскопии, характеризуется несколькими позициями атомов железа в своей структуре: собственно арсенопиритовая (около 40%); электронное состояние, отвечающее таковому в пирите (18,5%); близкое к состоянию в леллингите (21,3%); а также особое состояние, которое, по предположению авторов, отвечает изоморфному замещению атомов железа атомами золота (19,6%) по схеме  $\text{Au}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Значения мессбауэровских параметров (Is – изомерный сдвиг и Qs – квадрупольное расщепление) изменяются в зависимости от отношения S/As и величины межплоскостного расстояния  $d_{202}$ .

#### Субсолидусные фазовые взаимоотношения арсенопирита при температуре ниже 400°C в псевдобинарной системе пирит – леллингит по природным данным

Как показывает опыт экспериментальных исследований [Кларк, 1966; Kretschmar, Scott, 1976], получить данные о составах равновесных парагенезисов арсенопирита в низкотемпературной области очень сложно. В связи с этим предпринято исследование результатов «природного эксперимента» [Козлов и др., 1986], для чего были выбраны образцы из простых в минералогическом отношении и достаточно изученных месторождений Северо-Востока, таких как Наталкинское, Дегдекан, Павлик, Игуменовское, Светлое, Майское, Марс. Из этих образцов были изготовлены 11 препаратов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Температуры образования парагенезисов арсенопирита из различных объектов Северо-Востока Азии

№ точки	Ср. температура, °C (парагенезис)	Кол-во измерений	Ср. квадратичное отклонение	Доверительный интервал, $\pm \Delta T, ^\circ\text{C}$ *
1	354 (Asp + Lo)	22	4,8	2
2	327 (Asp + Lo)	12	5,4	3
3	290 (Asp + Lo)	21	7,8	4
4	246 (Asp + Py)	48	12,4	4
5	261 (Asp + Py)	11	19,3	13
6	284 (Asp + Py)	9	13,4	10
7	297 (Asp + Py)	6	11,3	11
8	319 (Asp + Py)	10	16,5	12
9	300 (Asp + Py)	5	3,5	4
10	255 (Asp + Py)	52	11,4	3
11	258 (Asp + Py + Lo)	38	14,9	5

\*Доверительный интервал на рис. 4 увеличен в 1,5 раза.

Таблица 2. Состав минералов в парагенезисах с арсенопиритом из различных месторождений Северо-Востока Азии

№ точки	Минерал	Ср. содерж. As (форм. ед.)	Ср. содерж. As ат.%	Ср. содерж. S (форм. ед.)	Кол-во измерений	Оценка ошибки (± форм. ед.)
1	Asp	1,076	35,87	0,920	1	0,04
	Lo	1,917	63,90	0,085	9	0,05
2	Asp	1,094	36,47	0,908	8	0,04
	Lo	1,931	64,37	0,071	8	0,05
3	Asp	1,069	35,63	0,934	19	0,04
	Lo	1,928	64,27	0,061	5	0,05
4	Asp	1,078	35,93	0,917	8	0,04
	Py	0,028	0,93	1,977	8	0,011
5	Asp	0,967	32,23	1,016	1	0,04
	Py	0,015	0,50	1,984	7	0,018
6	Asp	1,000	33,33	1,003	3	0,04
	Py	0,006	0,20	2,004	3	0,006
7	Asp	1,015	33,83	0,981	8	0,04
	Py	0,008	0,27	1,999	5	0,007
8	Asp	0,999	33,30	1,002	11	0,04
	Py	0,022	0,73	1,981	7	0,014
9	Asp	0,960	32,0	1,033	2	0,04
	Py	0,020	0,67	1,995	3	0,004
10	Asp	0,995	33,17	1,000	3	0,04
	Py	0,027	0,90	1,980	4	0,014
11	Asp	1,061	35,37	0,933	9	0,04
	Py	0,023	0,77	1,980	8	0,008
	Lo	1,896	63,20	0,111	9	0,05

Примечание. Таблица взята из работы Вл. К. Козлова и др. [1986].

Выявление конкретной зависимости состава арсенопирита от температуры сводится к построению на основе минералогических данных фазовой диаграммы  $T - x$  по бинарному сечению пирит – леллингит. Оно отражает фазовые

а также отсутствие каких-либо минералогических признаков переограждения и замещения минералов. Эта проверка не гарантирует, но значительно снижает вероятность использования образцов с разновременными ассоциациями. Б. Скиннер и Ф. Лус (1971 г.) при изучении твердых растворов неустойчивых сульфидов Ca, Mg, Mn, Fe обнаружили, что при достаточно медленном охлаждении их составы в некоторой степени успевают согласованно перестроиться. Однако этот эффект слабо проявляется даже для указанных сульфидов, а в наших образцах, по-видимому, роли не играет, и эта неопределенность не превышает величину ошибки измерения температуры минералообразования.

Исследование состава сосуществующих фаз в парагенезисах арсенопирита выполнено микрорентгеноспектральным методом, оценка температур получена по сингегетичному квадру методами термобарогеохимии.

Требованиям к изучаемым объектам (присутствие парагенезиса арсенопирита либо с пиритом, либо с лейплингитом, относительно просто минеральный состав, регрессивный характер изменения температур, устойчивые величины давления – до 1 кбар, минимальное проявление эпигенетических преобразований руд) более всего соответствовали месторождения золото-кварцевого и кассiterит-кварцевого типов. Собственно срастания арсенопирита выбирались по следующим характеристикам:

- а) двухфазность, бездефектность контакта фаз, однородность каждой из них, отсутствие реакционных взаимоотношений на границах фаз,
- б) отсутствие в минералах элементов-примесей Ni, Co, Sb в количестве выше 0,5 мас.%,
- в) удовлетворительная сумма содержаний элементов в каждом минерале  $(100 \pm 1,5 \text{ мас.}\%)$ ;

г) близость составов фаз к бинарному сечению пирит – леллингит ( $C_{Fe} = 33,3 \pm 0,4 \text{ ат.}\%$ ).

Условие б) проверялось микроспектральным анализом на установке ЛМА-1 (ИГИГ СО АН СССР, аналитик С. И. Портнягин), микрорентгеноспектральным исследованием (СВКНИИ ДВО АН СССР, В. Я. Борхдоев), а также выборочным атомно-абсорбционным анализом усредненных проб на спектрофотометре «Perkin Elmer» (ИГИГ СО АН СССР, аналитик В. Г. Цимбалист). Остальные характеристики оценивались по результатам микрорентгеноспектрального изучения образцов аналогично работам А. С. Таланцева, Л. К. Ильясовой [1979] и А. Ф. Сидорова, Н. С. Рудашевского [1979]. В каждом препарате в режиме сканирования по мышьяку и сере проверялись однородность состава фаз, отсутствие реакционных взаимоотношений на контактах. Образцы отбраковывались, если имели сложный фазовый состав, нечеткий контакт сосуществующих фаз или явную неоднородность состава фаз. Сканограммы, удовлетворяющая и не удовлетворяющая условиям отбора, показаны на рис. 2. После разбраковки для построения фазовой диаграммы из нескольких сотен препаратов было отобрано 11.

В процессе исследования, так же как и в работах А. С. Таланцева, Л. К. Ильясовой [1979] и А. С. Таланцева [1981], возникла необходимость анализа ошибки интерпретации составов и температур. Предполагается, что составы сосуществующих фаз согласованы между собой и отвечают температуре формирования. Поскольку критериями проверки «на равновесность» природных ассоциаций мы не располагаем, следовательно, главным признаком является характер контакта существующих фаз без порогичных реакционных взаимоотношений (см. рис. 2),

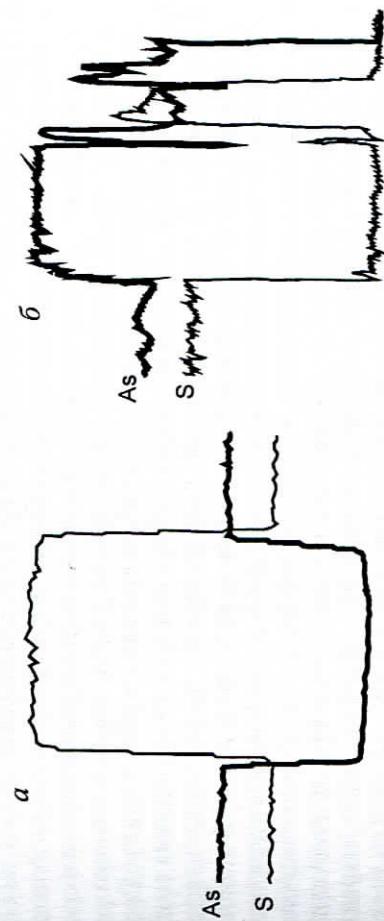


Рис. 2. Профиль сканирования фаз, удовлетворяющий (а), не удовлетворяющий (б) условиям отбора

Вторая ошибка интерпретации данных может заключаться в способе определения температур формирования изучаемых парагенезисов. Сведения получены по температурам гомогенизации флюидных включений в кварце, вмещающем сульфиды, и интегрированы для каждого образца. Распределение частоты встречаемости температур обычно характеризуется наличием нескольких максимумов. По минералогическим данным, парагенезисы арсенопирита кристаллизовались на ранних стадиях рудообразования. Поэтому во всех случаях в качестве наиболее близкого к температуре образования минералов системы Fe – As – S был выбран самый высокотемпературный максимум на кривых. Конкретное значение температуры получено после статистической обработки совокупности измерений в области этого максимума (рис. 3). Возможное влияние давления на температуру не учитывалось на фоне априори неясной величины ошибки интерпретации данных о флюидных включениях. Другие варианты оценки температур представляются еще менее достоверными. Таким образом, за температуру минералообразования принято усредненное значение температуры гомогенизации флюидных включений в кварце, вмещающем исходящий парагенезис и не имеющем признаков перекристаллизации.

Следующий источник ненадежности данных – возможные систематические ошибки конкретных методов. Погрешности собственно микрорентгеноспектрального анализа составляют 0,6–0,8 мас.-% по каждому компоненту и являются максимальным относительным отклонением от среднего, установленным в выборке из повторяющихся определений состава эталона в постоянных условиях съемки. В качестве эталонов в этом исследовании использовались природный беспримесный арсенопирит и синтетический пирит. Специальная

Проверка показала постоянство состава обоих эталонов по всей рабочей поверхности и отсутствие заметных количеств примесей. В целях выявления систематической ошибки анализа был выполнен «внешний контроль». Образцы пирита, арсенопирита и леллингита, изученные нами, были проанализированы на установке «Сапфир» в Институте вулканологии ДВНЦ АН СССР (аналитик В. М. Чубаров) в аналогичных условиях съемки на независимых эталонах природного арсенопирита и синтетического пирита с составом, подтвержденным химическим анализом. Оба эталона арсенопирита были дополнительно проанализированы друг по другу, по пириту как стандарту на Fe и S и по ряду мышьяковых соединений. Установлено, что результаты анализа пирита на обеих установках с учетом статистически оцененных случайных ошибок совпадают, а составы арсенопирита и леллингита в целом близки (расхождение в среднем составляет 1 мас.% по каждому элементу), но статистически значимо различаются. Таким образом, обнаружена систематическая ошибка анализа. Составление случайной и систематической ошибки показало, что последняя всегда в несколько больше. Другими словами, случайная ошибка укладывается в интервале, определяемый систематической ошибкой анализа. Сопоставление случайной и систематической ошибки показало, что последняя всегда в связи с этим за меру общей аналитической ошибки анализа арсенопирита и леллингита принята систематическая. По мнению Вл. К. Козлова с соавторами [1986], приведенные результаты достоверны, так как интервалы составов включают «правильное» значение анализа. В результатах пирита ошибка охарактеризована обычным доверительным интервалом для  $p = 0,95$ , поскольку анализ ошибок не выявил вклада систематики.

#### Фактические данные и их обработка

Первичные включения распределены в кварце обычно хаотически, иногда группами (до 20–30 шт.). Размеры включений колеблются от 1 до 30 мкн, преобладают в 3–10 мкн. Мелкие включения преимущественно изометричной, овальной, чечевицеобразной формы, крупные – обычно неправильные. Установлены однофазовые (жидкие и газовые), двухфазовые (газ + жидкость), трехфазовые (газ + жидкость + углекислота и газ + жидкость + твердая фаза) включения. В двухфазовых включениях соотношение фаз Г : Ж колеблется от 5 : 95 до 70 : 30. Степень насыщения кварца включениями различна, вследствие чего неодинаково и количество замеров температур гомогенизации в исследованных препаратах. По первичным данным о температуре гомогенизации строились графики распределения частот встречаемости. По каждой совокупности замеров, образующих самый высокотемпературный максимум, проводилась проверка характера распределения данных. В случае если число измерений было более 20, проверка гипотезы о нормальном характере распределения генеральной совокупности осуществлялась по критерию Пирсона. Расчет проводился по методу вариант для уровня значимости 0,95 (в одном случае при  $n = 48$  для  $\alpha = 0,99$ ). При обработке малочисленных выборок (5–12 замеров) оценивалась дисперсия выборочных эксцесса и асимметрии (Пустыльник, 1968). Во всех случаях установлен нормальный характер эмпирического распределения температур гомогенизации. На этом основании в качестве наилучшей оценки температуры взято среднее выборочное. Как указывалось выше, привести анализ ошибок оказалось невозможно. Поэтому за совокупную ошибку результатов была взята случайная ошибка и увеличен доверительный интервал по сравнению с расчетным в 1,5 раза. Полученные результаты приведены в табл. 1.

На микрорентгеноспектральном анализаторе каждый минерал, как правило, обрабатывался 5–7 раз. Анализ данных о составе фаз осуществлялся аналогично анализу измерений температуры. В каждом случае дополнительно проводилась оценка однородности состава фаз в пределах анализируемого зерна минерала. При этом наблюдалась два случая. В большинстве препаратов распределение составов подчинялось нормальному закону, т. е. анализируемые фазы были однородны, а расхождения в параллельных анализы, по-видимому, обусловлены случайными ошибками. В этих случаях составы фаз усреднялись, а ошибка получена для  $p = 0,95$ . В нескольких препаратах одна из существующих фаз оказалась статистически значимо зональной, что свидетельствует о последовательном отложении ее в изменяющихся внешних условиях; начиная с некоторого момента, она кристаллизуется одновременно с другой фазой, причем на этом этапе составы обеих фаз, по-видимому, фиксированы и согласованы. При обработке таких данных в качестве наиболее вероятного выбирается анализ состава зоны, ближайшей к контакту фаз. Результаты исследования приведены в табл. 2.

#### Построение фазовой диаграммы

Фазовая диаграмма построена по данным табл. 1 и 2 (рис. 4). Все 11 препаратов характеризуются отсутствием реакционных кайм в зонах контакта минералов и четкостью контакта: на границе фаз наблюдается резкое скачкообразное изменение концентраций мышьяка и серы. Во всех случаях отсутствовали

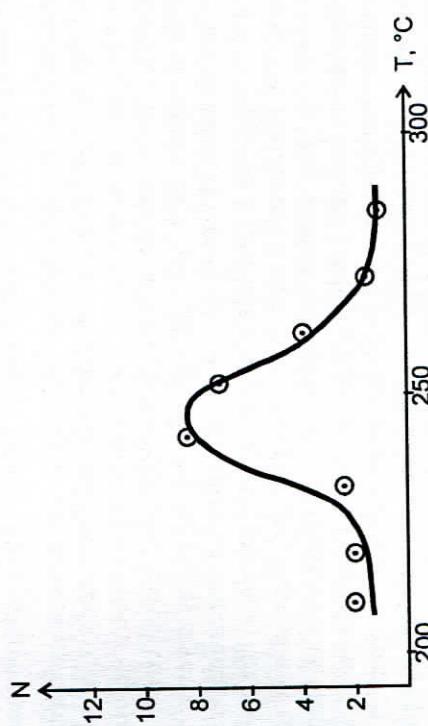


Рис. 3. Кривая распределения температур гомогенизации включенияй в кварце, вмещающем сульфидное срастание. Кружки – совокупность замеров

Для определения температуры минералообразования использовалась термокамера конструкции Ю. А. Долгова с хромель-алюмелевой термопарой, откалиброванной по чистым солям  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Анилифы после микрорентгеноспектрального анализа сошлифовывались в пластинки толщиной 0,5 мм. Замеры температуры гомогенизации флюидных включений выполнялись по первичным включениям в кварце, содержащем конкретные зерна пирита, арсенопирита и леллингита уже с определенным составом. Внешний контроль достоверности измерения температур, осуществленный в ИГИГ СО АН СССР по одному из образцов, показал отсутствие систематического расхождения результатов.

какие-либо минералогические признаки переотложения или замещения минералов. Некоторые препараты имеют характерные особенности. В препарате № 1 из ряда анализов арсенопирита приемлемым оказался только один, а в остальных содержание железа выше допустимого ( $33,3 \pm 0,4$  ат.%). Вероятно, состав равновесного леллингита арсенопирита установлен не вполне точно, и соответствующая фигуративная точка на рис. 4, по-видимому, представляет собой проекцию на сечение. Поэтому она должна быть отнесена к  $\gamma$ -области, а пограничную кривую следует провести левее. Арсенопирит препарата № 2 оказался зональным: по мере приближения к леллингиту содержание мышьяка возрастает. Арсенопирит охарактеризован по анализам ближайшей к леллингиту области. Состав арсенопирита препарата № 5 представлен одним анализом, так как другие выходили за установленный предел по суммам ( $\pm 1,5$  мас.%). Препарат № 8 содержал незначительное количество сурьмы (до 0,2 мас.%). В препарате № 9 установлено срастание пирита и арсенопирита иногда с незначительной вкрапленностью пирротина. Вследствие этого для усреднения взяты 5 анализов арсенопирита из 15 и 3 анализа пирита из 7. Отбор выполнен по содержанию железа. Фигуративные точки характеризуют средние значения выбранных анализов.

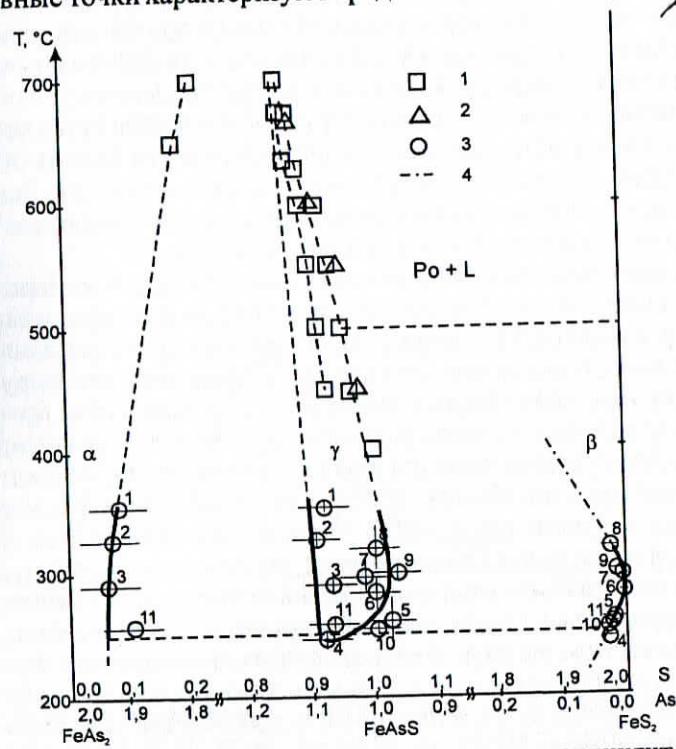


Рис. 4. Фазовая диаграмма Т-х по сечению пирит – леллингит в системе Fe – As – S:  $\alpha$  – поле индивидуального леллингита с переменным количеством изоморфной мышьяка;  $\beta$  – поле индивидуального пирита с переменным количеством изоморфного мышьяка;  $\gamma$  – поле индивидуального арсенопирита; 1 – экспериментальные данные Л. Кларка [1966]; 2 – экспериментальные данные У. Кречмара и С. Д. Скотта [Kretschmar, Scott, 1976]; 3 – ноды существующих фаз, полученных по природным материалам (тонкие линии – доверительные интервалы из табл. 1, 2); 4 – рассчитанная кривая предельных изоморфных концентраций мышьяка в пирите [Урусов, 1977]. Пунктир – условные границы полей устойчивости фаз

Особый интерес представляют обр. № 4 и 11. В обр. № 4 высокомышьяковистый арсенопирит срастается с пиритом без признаков неравновесия и по температуре гомогенизации включений во вмещающем кварце достаточно убедительно кристаллизовались при температуре примерно  $250^\circ\text{C}$  ( $246 \pm 4^\circ\text{C}$ ; см. табл. 1). В обр. № 11 имеется срастание трех фаз без признаков неравновесия: арсенопирит + пирит + леллингит. Состав пирита представлен двумя группами со средними содержаниями мышьяка 0,023 и 0,009 формульных единиц ( $N = 8$ ). Для характеристики точки на линии сольвуса пирита взято среднее значение состава пирита, контактирующего с арсенопиритом. Состав леллингита и арсенопирита однороден и охарактеризован средними значениями.

#### Поле леллингита

Данные табл. 1 и 2 определяют положение кривой сольвуса леллингита в низкотемпературной области. Для сравнения на фазовую диаграмму нанесены данные Л. Кларка [1966] по предельным содержаниям серы в леллингите (3,4 мас.% при температуре  $702^\circ\text{C}$  и 3 мас.% при  $650^\circ\text{C}$ ). Обе группы фигуративных точек хорошо согласуются и образуют единую кривую. В интервале температур от 290 до  $702^\circ\text{C}$  зависимость атомной доли серы в леллингите ( $\alpha_s$ ) от температуры ( $T$ ) в соответствии с работами М. В. Васильева [1979, 1983] можно аппроксимировать следующим выражением:

$$T = 8935,3(\alpha_s - 0,0203)^{1,023} + 290. \quad (1)$$

Соответствующая кривая нанесена на рис. 4. Она проходит через три точки из пяти: точку при температуре  $650^\circ\text{C}$ , где, как указывал Л. Кларк,  $\alpha_s$  занижена, обходит правее, а в точке при температуре  $327^\circ\text{C}$  расхождение экспериментального и найденного по уравнению (1) значений  $\alpha_s$  составляет около 5,5%. Используя изложенный в работе М. В. Васильева [1979] способ экстраполяции «вниз» кривой сольвуса, мы получили, что при температуре  $250^\circ\text{C}$  значение  $\alpha_s$  составляет приблизительно  $1,53 \times 10^{-2}$ . Таким образом, предельное содержание серы в леллингите, равновесном арсенопириту, зависит от температуры, увеличиваясь более чем вчетверо в температурном интервале  $250$ – $700^\circ\text{C}$ . Это позволяет использовать зависимость (1) в целях геотермометрии.

#### Поле арсенопирита

Для построения левой границы поля арсенопирита в высокотемпературной области на плоскость Py – Lo – T спроектированы фигуративные точки составов арсенопирита из ассоциации Asp + As + Lo + V(пар) по данным П. Б. Бартона [Barton, 1969] и У. Кречмара и С. Д. Скотта [Kretschmar, Scott, 1976]. Из топологии фазовых взаимоотношений в системе Fe – As – S следует, что поле арсенопирита должно простираться левее проекций составов арсенопирита из указанной ассоциации.

Анализ второй группы экспериментальных данных по составам арсенопирита в ассоциации Asp + Po + Lo + V(пар) [Barton, 1969] показал, что они неравновесны. Одной из иллюстраций этому служит тот факт, что ноды арсенопирита, которые должны лежать заведомо левее точек Л. Кларка для парагенезиса Asp + As + Lo + V(пар), практически совпадают с ними. Эти данные, следовательно, не уточняют положение левой границы поля арсенопирита в области повышенных температур, а лишь подтверждают уже сделанный ранее вывод.

В области гидротермальных температур для левой границы поля арсенопирита мы получили три новые точки состава арсенопирита. Объединив всю информацию, мы построили левую границу на основании следующих соображений:

- 1) линия должна проходить левее точки 4 (ассоциация: арсенопирит + пирит) и, как указано выше, левее точки 1;
- 2) линия должна пересекать доверительные интервалы составов арсенопирита, существующего с леллингитом;
- 3) в высокотемпературной области линия должна проходить через инвариантную точку, установленную при температуре 702°C [Кларк, 1966; Kretschmar, Scott, 1976], и левее фигуративных точек ассоциаций Asp + As + Lo + V(пар) и Asp + Po + Lo + V(пар). Малочисленность данных заставила провести линию сольвуса в виде прямой.

Правая граница поля арсенопирита построена с использованием тех же приемов, но по значительно большей совокупности данных о составах арсенопирита в ассоциациях Asp + As + Py (до 363°C) и Py + L(S-As-жидкость) + Asp (363–491°C) [Кларк, 1966] и Po + L(S-As-жидкость) + Asp (выше 491°C), которые очень близки к составам арсенопирита на конноде Asp – Py [Kretschmar, Scott, 1976]. Результаты У. Кречмара и С. Д. Скотта о составах арсенопирита при температуре 702, 680, 650°C в ассоциации Asp + Po + L(S-As-жидкость) хорошо согласуются с данными Л. Кларка. Сведения о составах арсенопирита, синтезированного при температуре менее 600°C, а также данные из работы У. Кречмара и С. Д. Скотта не могут быть использованы из-за отчетливой зависимости состава фаз от времени экспозиции (см. рис. 4). На основании изложенного верхняя часть линии сольвуса построена по проекциям на сечение леллингит – пирит данных Л. Кларка. В совокупности с достроенной нами [Козлов и др., 1986] низкотемпературной частью линии сольвуса эти данные однозначно определяют вид и положение правой границы поля арсенопирита (см. рис. 4). Сопряжение их выполнено с учетом общих тенденций изменения состава арсенопирита, установленных по данным П. Бартона [Barton, 1969], и пограничная линия проведена несколько левее самой низкотемпературной точки Л. Кларка.

### Поле пирита

С учетом погрешности определения в области температур более 270°C отчетливо проявляется увеличение растворимости мышьяка в пирите. Для проверки этого была рассчитана кривая распада твердых растворов дисульфидов типа  $\text{FeS}_2$  [Урусов, 1977] и определены предельные изоморфные концентрации мышьяка в пирите. Расчетная кривая хорошо совпадает с линией сольвуса, построенной по природным данным (см. рис. 4). В области меньших температур положение фигуративных точек и их погрешности не позволяют однозначно установить «ход» сольвуса. В то же время имеются данные [Бородаев, Мозгова, 1974; Зотов и др., 1972; Burkart-Baumann, Ottmann, 1971], когда в заведомо низкотемпературных условиях образуется пирит, содержащий существенные количества изоморфного мышьяка. Высокие содержания мышьяка (до 6–7 мас.%) установлены в осадочно-диагенетическом пирите в районе месторождения Наталкинское, в поздних низкотемпературных ассоциациях золото-серебряного месторождения Сопка Рудная (Чукотка). Как показал анализ соотношений

содержаний мышьяка и железа в этих образцах пирита, они могут относиться к парагенетическим ассоциациям с реальгаром, аурипигментом или самородным мышьяком (несмотря на отсутствие перечисленных минералов в изученных образцах).

Представленная на рис. 4 фазовая диаграмма несет определенную новую информацию о фазовых взаимоотношениях в системе Fe – As – S. Самое важное состоит в том, что поле арсенопирита замкнуто: оно простирается до температур примерно 250°C, а общий интервал термодинамической устойчивости арсенопирита составляет около 450°C. Отсюда следует, что при  $T \approx 250^\circ\text{C}$ , по-видимому, происходит реакция:  $\text{FeAsS} = \text{FeS}_2 + \text{AsS}_2$ . Ниже инвариантной точки возможно существование пирита с леллингитом в разнообразных ассоциациях. На фазовой диаграмме это выражается в исчезновении поля арсенопирита, коннод As – Po, Asp – As и в появлении конноды Lo – Py (рис. 5).

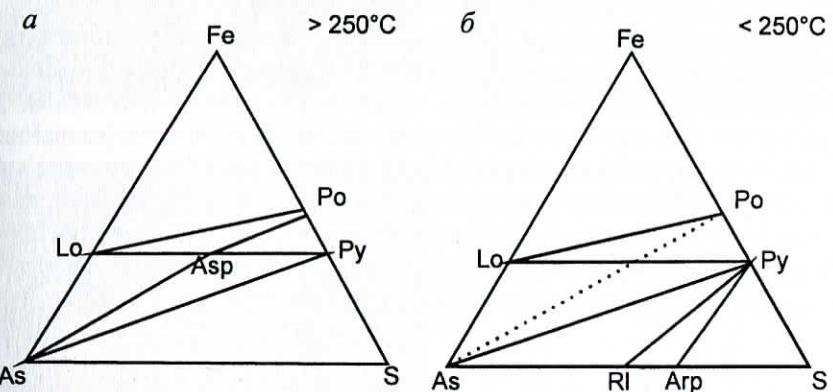


Рис. 5. Варианты фазовых взаимоотношений в системе Fe – As – S: а – температура выше 250°C (конноды арсенопирит – пирит и арсенопирит – леллингит); б – ниже 250°C (конноды пирит – леллингит и пирротин – самородный мышьяк)

Объектом исследования были природные ассоциации, в репрезентативности которых никогда нельзя быть уверенными. Определенные сомнения можно высказать и в отношении достоверности избранного способа оценки температур. Естественно, встает вопрос: насколько надежна информация, содержащаяся в фазовой диаграмме, в том числе и факт «выклинивания» полигермического объема арсенопирита в пространстве Fe – As – S – T? Проанализируем полученные закономерности под этим углом зрения.

Прежде всего обращает на себя внимание то, что с учетом погрешностей все новые фигуративные точки легли на диаграмму вполне закономерным образом и не противоречат друг другу; более того, довольно четко выделяются их совокупности, формирующие пограничные кривые. Далее характерно хорошее соответствие «природных» данных с экспериментальными, проверенными на обратимость и равновесность. Здесь следует отметить, что полученные результаты не просто находятся в согласии с экспериментальными, но и разумным образом «продолжают» наметившиеся в высокотемпературной области зависимости [Кларк, 1966; Kretschmar, Scott, 1976] до температур примерно 250°C. Все это едва ли можно признать случайным, скорее, наоборот – новые данные демонстрируют объективное проявление в природных системах устойчивых и закономерных связей состава существующих фаз и температуры, поддающихся расшифровке.

В отношении правила оценки температур отметим следующее. В каждом отдельно взятом случае задача проверки на достоверность, видимо, неразрешима. Однако взаимное согласие ансамбля над свидетельствует, по нашему мнению, об отсутствии грубых методических промахов в использованной для этой цели процедуре. Весьма показательна в этом смысле некоторая «путаница», возникшая в нижней части поля арсенопирита: трехфазная ассоциация (точка 11), строго говоря, должна лежать по оси температур ниже точки 4, а фактически фигуративная точка состава арсенопирита из этой ассоциации попала в γ-область. Однако, если учесть ошибку определения температуры и то обстоятельство, что мы отказались от введения каких-либо поправок в соответствующие величины, точки 11 и 4 легки удивительно близко и взаимно подтверждают друг друга. Их взаимоположение дает представление и о возможной неточности в определении температур — с учетом всех источников неопределенности таковая может составлять несколько десятков градусов.

В пользу вывода о наличии «дна» у поля устойчивости арсенопирита свидетельствуют следующие факты: во-первых, сама находка трехфазной ассоциации без признаков неравновесности и с четкими взаимными контактами фаз, в том числе пирита с леллингитом, во-вторых, объективность существования резкого изгиба ветви предельно «сернистого» арсенопирита (парагенезис «высокомышьяковистого» арсенопирита с пиритом в обр. № 4). И, наконец, как уже отмечалось, температуры формирования обр. № 4 и 11 очень близки. Полученные минералогические факты были подкреплены теоретическим расчетом низкой температуры устойчивости арсенопирита, приведенным ниже.

### Теоретический расчет низкой температуры устойчивости арсенопирита

Литературный анализ, приведенный выше, показывает, что если поведение арсенопирита при высоких температурах изучено с высокой степенью достоверности, то для температур ниже 250–300°C остается еще очень много неясного. В первую очередь это возможность самого существования арсенопирита ниже температуры, приблизительно соответствующей 250°C. Подчеркнем, что в низкотемпературной области арсенопирит не синтезирован и все физико-химические исследования сводятся к теоретическим расчетам [Бурьяннова, 1977; Кольцов, 1983], экспериментам над поведением природного арсенопирита в растворах и воздушных средах с различными физико-химическими параметрами [Колонин и др., 1988; Chakrabarti, Lupsch, 1983], интерпретации продуктов (арсенопирита и его ассоциаций) природного «эксперимента» [Козлов и др., 1986]. Анализ общирного литературного материала показал, что в природе в заведомо низкотемпературных условиях арсенопирит не образуется даже в системах, насыщенных мышьяком. В то же время возможность образования других минералов системы Fe–As–S – леллингита, пирротина, самородного мышьяка и пирита (в том числе мышьяксодержащего пирита) – не вызывает сомнения. Как уже было указано, в исследованных нами образцах обнаружено срастание леллингита с пиритом (рис. 6, табл. 3), на основании чего сделана попытка рассчи-

тать температуру предполагаемой инвариантной точки в системе Fe–As–S в низкотемпературной области [Тюкова, Ворощин, 2004]. Понятно, что достоверность расчетов устойчивости арсенопирита напрямую связана с качеством термодинамических констант.

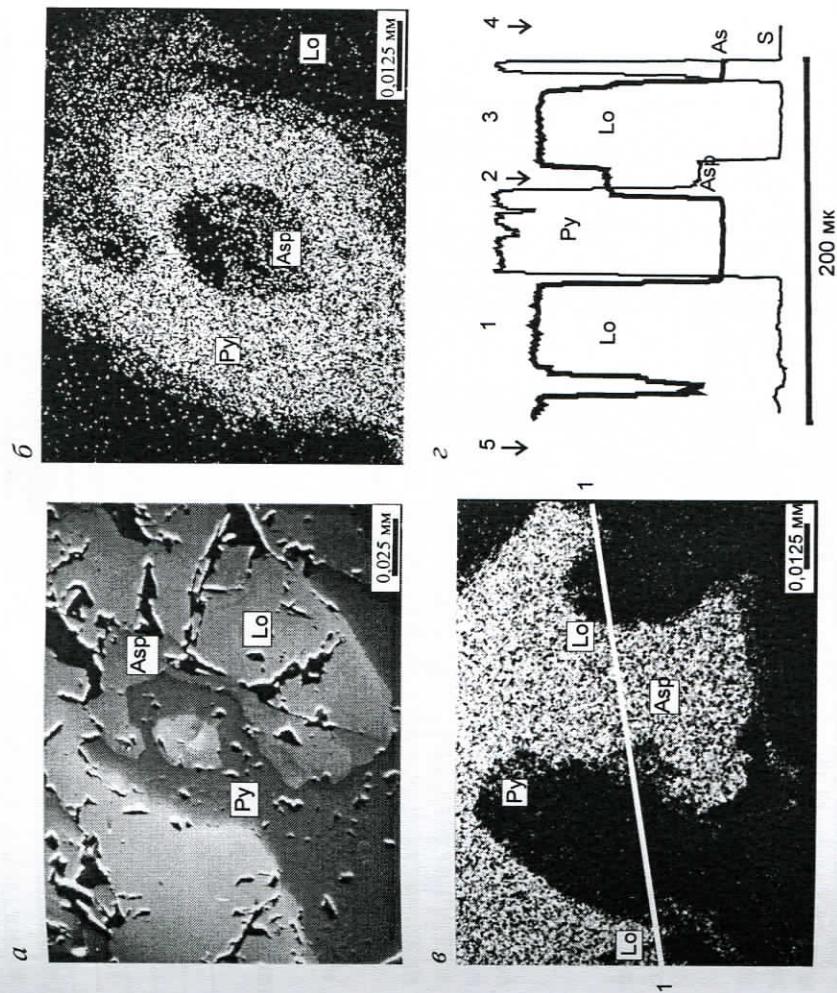


Рис. 6. Взаимоотношения пирита, арсенопирита и леллингита в образце с Игуменовского месторождения. Микрофотографии двух разных участков (а, б и в) полированного шлифа в обратнорассеянных электронных микроскопах и характеристических луках серы; профиль сканирования по линии 1–1 (г); цифры – точки анализа в табл. 3. Возможно несколько способов расчета вероятной инвариантной точки Ру–Asp–Lo для бинарной системы пирит – леллингит. В работе использованы два из них: расчет методом минимизации свободной энергии Гиббса и расчет, основанный на энергетической теории гетеровалентных замещений.

*Расчет методом минимизации свободной энергии Гиббса*

Равновесное состояние изоморфной смеси определяется стремлением к минимуму свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ . Точнее, поведение изоморфной смеси состава  $x_1$  мольных долей первого компонента и  $x_2$  мольных долей второго компонента управляет термодинамическими функциями смешения – разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$\Delta G_{\text{cm}}(x_1, x_2) = \Delta G_{\text{тв,р-р}}(x_1, x_2) - x_1 \Delta G_1 - x_2 \Delta G_2 \quad (2)$$

Таблица 3. Состав существующих фаз (Asp, Py, Lo) по профилям сканирования. Обр. 207/Ш-84. Месторождение Игуменовское

№ точки	мас.%			ат.%		
	Fe	As	S	Сумма	Fe	As
<b>Профиль сканирования 1</b>						
1	27,9	72,7	1,3	101,9	33,08	64,24
2	33,6	47,2	18,4	99,2	33,32	34,89
3	27,9	72,4	1,6	101,9	32,96	63,75
4	46,3	0,5	52,4	99,1	33,57	0,27
4	45,8	0,5	52,7	99,0	33,20	0,27
4	45,9	0,4	52,3	98,6	33,43	0,22
4	46,3	0,4	52,1	98,8	33,71	0,22
5	45,9	1,2	53,0	100,1	33,00	0,64
5	46,4	1,3	52,5	100,2	33,43	0,70
5	45,9	1,2	53,0	100,1	33,00	0,64
<b>Профиль сканирования 2</b>						
1	34,2	47,2	18,2	99,6	33,83	34,80
1	33,6	48,4	18,1	100,1	33,20	35,65
1	34,0	47,7	18,1	99,8	33,64	35,17
1	34,1	47,8	18,0	99,9	33,74	35,25
1	33,7	48,2	18,5	100,4	33,09	35,27
2	33,8	48,1	18,0	99,9	33,46	35,49
2	33,7	48,4	18,3	100,4	33,15	35,49
2	34,2	48,3	18,1	100,6	33,62	35,39
2	33,9	48,2	17,3	99,4	33,91	35,94
3	28,1	70,1	1,9	100,1	33,59	62,45
3	28,5	70,7	2,0	101,2	33,66	62,23
3	27,2	69,9	2,2	99,3	32,72	62,67
4	28,0	71,4	1,9	101,3	33,13	62,96
4	27,7	71,2	1,9	100,8	32,95	63,12
4	27,1	71,1	1,7	99,9	32,63	63,81
4	27,7	71,1	1,6	100,5	33,18	63,48
5*	45,7	0,9	52,6	99,2	33,12	0,49
5*	46,0	0,7	52,4	99,1	33,38	0,38
6**	46,0	1,9	51,8	99,7	33,42	1,03
6**	46,3	1,6	51,8	99,7	33,62	0,87
6**	46,0	1,2	52,8	100,1	33,13	0,64
6**	45,9	1,4	52,8	100,2	33,04	0,75
6**	45,6	1,4	51,8	98,8	33,32	0,76

\*Контакт с леллингитом.

\*\*Контакт с арсенопиритом.

Аналитик В. Я. Борхадеев, СВКНИИ ДВО РАН. Условия съемки: U = 20 кэВ, аналитические линии для всех элементов K<sub>α</sub>, эталоны (мас. %): арсенопирит (Asp200): As – 43,49; S – 21,54; Fe – 34,77; пирит: Fe – 46,55; S – 53,45.

Значения ΔG компонентов реакции  $\text{FeAs}_2 + \text{FeS}_2 = 2\text{FeAsS}$  приведены в табл. 4. Подставляя значения 1, 2, 3 из табл. 2 в уравнение (2), получаем:  $T_{kp} = 158^\circ\text{K}$  ( $-115^\circ\text{C}$ ). Если использовать значение  $\Delta G_{Asp}$ , полученное по данным Г. Покровски и др.

[Pokrovski et al., 2002], т. е. 4, 2, 3 из табл. 2, то  $T_{kp} = 411^\circ\text{K}$  ( $138^\circ\text{C}$ ). Если к данным Г. Покровски добавить точку П. Б. Бартона [Barton, 1969] ( $\Delta G_{Asp}$  для  $298^\circ\text{K}$ ), то  $\Delta G_{Asp}$  примет вид 5 (см. табл. 4), а  $T_{kp} = 637^\circ\text{K}$  ( $364^\circ\text{C}$ ). Таким образом, рассчитанные по разным константам минимальные температуры существования твердого раствора FeAsS составляют  $-115$ ,  $138$  и  $364^\circ\text{C}$ .

Таблица 4. Изменение ΔG для фаз в системе Fe – As – S, Дж/моль, °К

$\Delta G_{Asp}$	$\Delta G_{Lo}$	$\Delta G_{Py}$	Источник
-169452 + 68,199T (1)	-43304,4 - 29,706T (2)	–	Barton, 1969
–	–	-300494,88 + 196,983T (3)	Toulmin, Barton, 1964
-71661 - 160,4T (4)	–	–	Тюкова, Ворошин, 2004*
-55248 - 185,4T (5)	–	–	Тюкова, Ворошин, 2004**

Примечание. Уравнения рассчитаны по методу наименьших квадратов с использованием данных: \* Pokrovski et al., 2002 ( $523$ – $723^\circ\text{K}$ ); \*\*Barton, 1969 и Pokrovski et al., 2002 ( $298$ – $723^\circ\text{K}$ ).

#### Расчет, основанный на энергетической теории гетеровалентных замещений

Способ, предложенный В. С. Урусовым [1977], основан на кристаллохимической модели определения термодинамических функций смешения. Критическая температура ( $T_{kp}$ ) в рамках теории регулярных растворов была определена в 1937 г. Р. Беккером [Цит. по: Урусов, 1977] и связана с энергией смешения Q соотношением:

$$T_{kp} = Q/2kN \text{ или } T_{kp} = Q/4, \quad (3)$$

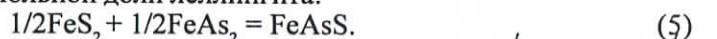
при значениях Q в кал/моль.

Знание Q позволяет предсказать в этом приближении область несмесимости для любой бинарной системы. Энергия смешения Q или теплота смешения  $\Delta H_{cm}$  ( $Q = \Delta H_{cm}$ ) для FeAsS, в данном случае для гетеровалентного изоморфизма  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{As}^{3-}$ , будет определяться по формуле [Урусов, 1977. С. 123]:

$$\Delta H_{cm} = 2x_1x_2(x_1z_2^2 + x_2z_1^2)c\ln(\Delta R/R)^2, \quad (4)$$

где  $x_1, x_2$  – мольные доли компонентов соединения;  $z_1, z_2$  – абсолютное значение зарядов, замещающих друг друга ионов; c – константа, характеризующая степень ковалентности соединения; n – координационное число; m = число атомов в формуле соединения;  $\Delta R$  – разность  $R_2$  и  $R_1$ ;  $R = x_1R_1 + x_2R_2 + R_3$ ;  $R_1, R_2, R_3$  – межатомные расстояния соответственно Fe – S, Fe – As, As – S.

Мы рассматриваем образование одной молекулы арсенопирита из 1/2 мольной доли пирита и 1/2 мольной доли леллингита:



Подставляя в формулу (4) значения  $z_1 = 2$ ;  $z_2 = 3$ ;  $R_1 = 2,25 \text{ \AA}$ ;  $R_2 = 2,35 \text{ \AA}$ ;  $R_3 = 2,33 \text{ \AA}$ ;  $dR = 0,10 \text{ \AA}$ ;  $n = 3$ ;  $m = 6$  [Шуй, 1979]; с = 40 ккал для дисульфидов со структурой типа пирита с анионом  $[\text{S}_2]^{2-}$  [Урусов, 1977. С. 64];  $R = 1/2 \times 2,25 + 1/2 \times 2,35 + 2,33 = 4,63 \text{ \AA}$ ;  $(\Delta R/R)^2 = 0,000484$  получаем  $\Delta H_{cm} = 2,265$  ккал/моль и в соответствии с формулой (3):

$$T_{kp} = 566,2^\circ\text{K} (293,2^\circ\text{C}).$$

Если принять  $n = 4$ , согласно И. Костову, И. Минчевой-Степановой [1984. С. 44], тогда по формуле (3):

$$T_{kp} = 377,5^\circ\text{K} (104,5^\circ\text{C}).$$

При расчете  $(\Delta R/R)^2$  через объем элементарной ячейки получается абсурдное значение  $T_{kp} = 9672^\circ\text{C}$ .

Таким образом, проведенные несколькими способами расчеты предполагаемой инвариантной точки пирит + арсенопирит + леллингит плохо сходятся

между собой, что является следствием невысокой точности существующих термодинамических констант для арсенопирита. Тем не менее полученные значения 138, 364, 293,2 и 104,5°C достаточно близки к оценке нижнего предела образования арсенопирита в природных образцах по температурам гомогенизации газово-жидких включений вмещающего кварца, которая составляет около 250°C [Тюкова, Козлов, 1986]. Такой результат, с учетом отсутствия достоверных находок в природе низкотемпературного арсенопирита (ниже 200°C), подтверждает возможность существования инвариантной точки в системе Fe–As–S в низкотемпературной области.

## МЕТОДИКА ОТБОРА ПРОБ И АНАЛИЗА

С самого начала была поставлена задача максимально полно изучить все возможные ассоциации арсенопирита и условия их локализации в месторождениях и вмещающих породах Верхне-Колымского региона. При выборе объектов авторы отталкивались от существующих классификаций типов оруденения и оценок Р-Т условий их образования, выполненных с помощью гомогенизации газово-жидких включений и ассоциаций силикатных минералов. На крупных месторождениях образцы отбирались с таким расчетом, чтобы получить представление о возможной зональности в распространении арсенопирита или его свойств. Обязательным условием был пробоотбор однотипной минерализации из различных вмещающих сред.

Ассоциации арсенопирита и микроструктурные взаимоотношения минералов определялись в полированных шлифах под микроскопом. Для рентгеноспектрального микроанализа готовились монтированные препараты зерен арсенопирита. При необходимости точной привязки к парагенезису анализ выполнялся непосредственно в аншлифе.

Обосновать равновесность (парагенетичность) ассоциации в природных образцах непросто. Помимо морфологии срастаний, одним из критериев равновесного минералообразования в наших исследованиях являлся характер профиля сканирования вкрест границы минералов (см. рис. 2). Было принято, что для равновесной пары необходимым (но недостаточным) условием служит отсутствие изменения состава минералов по направлению к общей границе. В то же время такой классический критерий парагенетичности, как одновременность образования, при интерпретации некоторых ассоциаций мог не играть существенной роли. Например, в прожилково-вкрашенных рудах золото-кварцевых месторождений большая часть арсенопирита образовалась при замещении более раннего пирита, рассеянного в метатерригенных породах [Ворошин, 2005]. В этом случае арсенопирит может рассматриваться как забуферированный пиритом, а его состав должен соответствовать равновесию пирит – арсенопирит. Состав пирита, наоборот, не будет отражать данное равновесие. Точно такие же рассуждения справедливы по отношению к ассоциации арсенопирит – леллингит в постмагматической гидротермальной минерализации, где арсенопирит замещает более ранний леллингит.

Количественный микрорентгеноспектральный анализ препаратов проводился на микрозонде «CamebaX» в СВКНИИ ДВО РАН (г. Магадан). Параметры съемки: ток в пучке 50 нА, ток на препарате 30 нА, время интегрирования сигнала – 5 с, сечение пучка зонда около 5 мкм, аналитические линии для всех элементов K<sub>a</sub>. В качестве эталона использовался природный арсенопирит – Asp200 [Kretschmar, Scott, 1976], любезно предоставленный нам профессором С. Д. Скоттом (Университет Торонто, Канада). Использование этого эталона обосновано необходимостью проведения максимально точных сопоставлений результатов анализа с экспериментальными данными У. Кречмара и С. Д. Скотта [Kretschmar, Scott, 1976]. Проверка показала слабую неоднородность Asp200, в связи с чем эталонировка всегда осуществлялась в пределах одного и того же участка препарата. Принятый нами состав Asp200 (мас.%): As – 43,49; S – 21,54; Fe – 34,77.

Перед количественным анализом на основные компоненты все зерна проверялись на наличие примеси Co, Ni, Sb. Участки со значимыми содержаниями этих элементов исключались из анализа. Каждое зерно анализировалось не менее чем в трех точках, количество которых увеличивалось в случае неоднородности арсенопирита. Количество месторождений и рудопроявлений, из которых были отобраны пробы для анализа, составило около 40. Всего было проанализировано 120 проб по 30–50 анализов в каждой. Общее количество выполненных анализов превышает 4500 при ускоряющем напряжении 30 кэВ и около 4000 при 20 кэВ. Поскольку полученные данные не различаются (рис. 7), то при статистических расчетах в работе использовались только замеры при 30 кэВ.

Содержание железа в арсенопирите, свободном от примесей, по всем типам месторождений нормировано и колеблется в пределах 31,4–34,8 ат.%; среднее составляет 33,2 ат.%; ( $N = 4662$ ), дисперсия 0,14. Было принято, что содержание железа в арсенопирите соответствует стехиометрии, а все отклонения от этого параметра связаны с ошибкой при анализе или захватом пучком зонда микровключений других железосодержащих минералов (например, пирротина), не видимых при оптическом наблюдении. Содержание As во всей выборке анализов изменяется в пределах 20,4–40,1 ат.%, а S – 27,0–45,5 ат.%. В качестве критерия изменения состава выбрано содержание мышьяка в атомных процентах.

Максимальным количеством анализов охарактеризованы золото-кварцевые месторождения Верхне-Колымского региона, что соответствует их наибольшей распространенности и промышленному значению. Арсенопи-

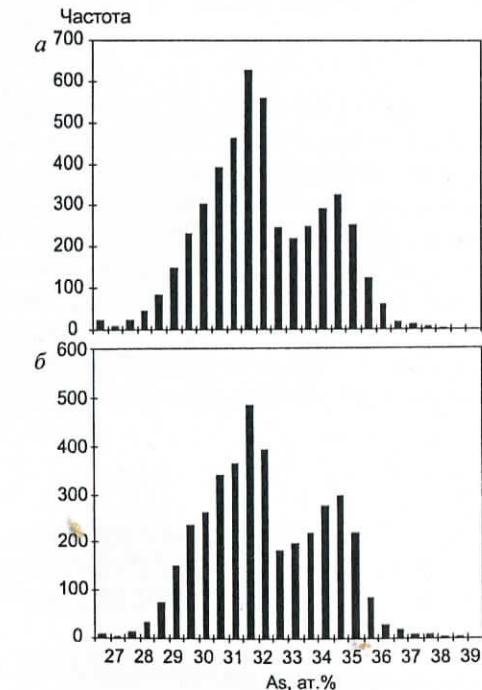


Рис. 7. Распределение содержаний As в арсенопирите, измеренное при 30 (а) и 20 (б) кВ

рит в некоторых рудных узлах с преимущественно золото-кварцевой минерализацией (например, Омчакском, Дегдекан-Арга-Юряхском и Пионерском) был исследован особенно детально, а полученные результаты послужили основой для интерпретации результатов по другим объектам (табл. 5). Значительным количеством анализов арсенопирита представлены золото-олово-серебряная минерализация Дегдекан-Арга-Юряхского и Пионерского рудных узлов, золото-редкометалльная минерализация (Пионерский рудный узел, месторождение Чепак, рудопроявления Ясный и Мираж). Остальные типы оруденения также охарактеризованы статистически представительными выборками (см. табл. 5).

Таблица 5. Степень изученности арсенопирита по разнотипным объектам Верхне-Колымского региона

Тип минерализации	Рудный узел или месторождение	Выборка
Золото-кварцевый	Омчакский, Дегдекан-Арга-Юряхский, Пионерский, Дусканынский, Ветренский, Штурмовской	2469
Золото-редкометалльный	Дусканынский, Пионерский, Штурмовской, Чепак, Мираж, Ясный	985
Касситерит-кварцевый	Бутуычаг, Ачча, Валунистый	228
Молибденит-кварцевый	Пионерский, Омчакский	188
Олово-полиметаллический	Дегдекан-Арга-Юряхский, Нелькобинский, Харансое, Урчан	422
Золото-олово-серебряный	Обратный, Пионерский, Дегдекан-Арга-Юряхский	594

Углубленные исследования проводились в случае пространственного совмещения различных типов оруденения или метаморфизма арсенопирита с содержащими ассоциаций более поздними интрузиями. Такие ситуации не являются исключительными и наблюдаются на многих объектах. К классическим примерам относятся месторождения Пионерского и Ат-Юрях-Штурмовского рудного узла. Метаморфизм арсенопирита и ассоциирующих сульфидов дайками наиболее детально изучен на месторождении Дегдекан.

Таким образом, специализированными минералогическими исследованиями был охвачен арсенопирит из всех генетических типов оруденения, а также арсенопирит, преобразованный в результате постгенетического метаморфизма.

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ТИПЫ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЕРХНЕ-КОЛЫМСКОГО РЕГИОНА

### Геотектоническая позиция Верхне-Колымского региона

Верхне-Колымский регион охватывает юго-восточную часть Яно-Колымского золотоносного пояса, который сформировался в конце поздней юры – начале раннего мела в результате коллизии Колымо-Омолонского супертеррейна

с Северо-Азиатским кратоном и локализуется в структурах пассивной окраины Северо-Азиатского кратона (Верхоянский складчато-надвиговый пояс), Кулар-Нерского, Полоусно-Дебинского, Вилигинского и Нагонджинского турбидитовых террейнов (рис. 8).

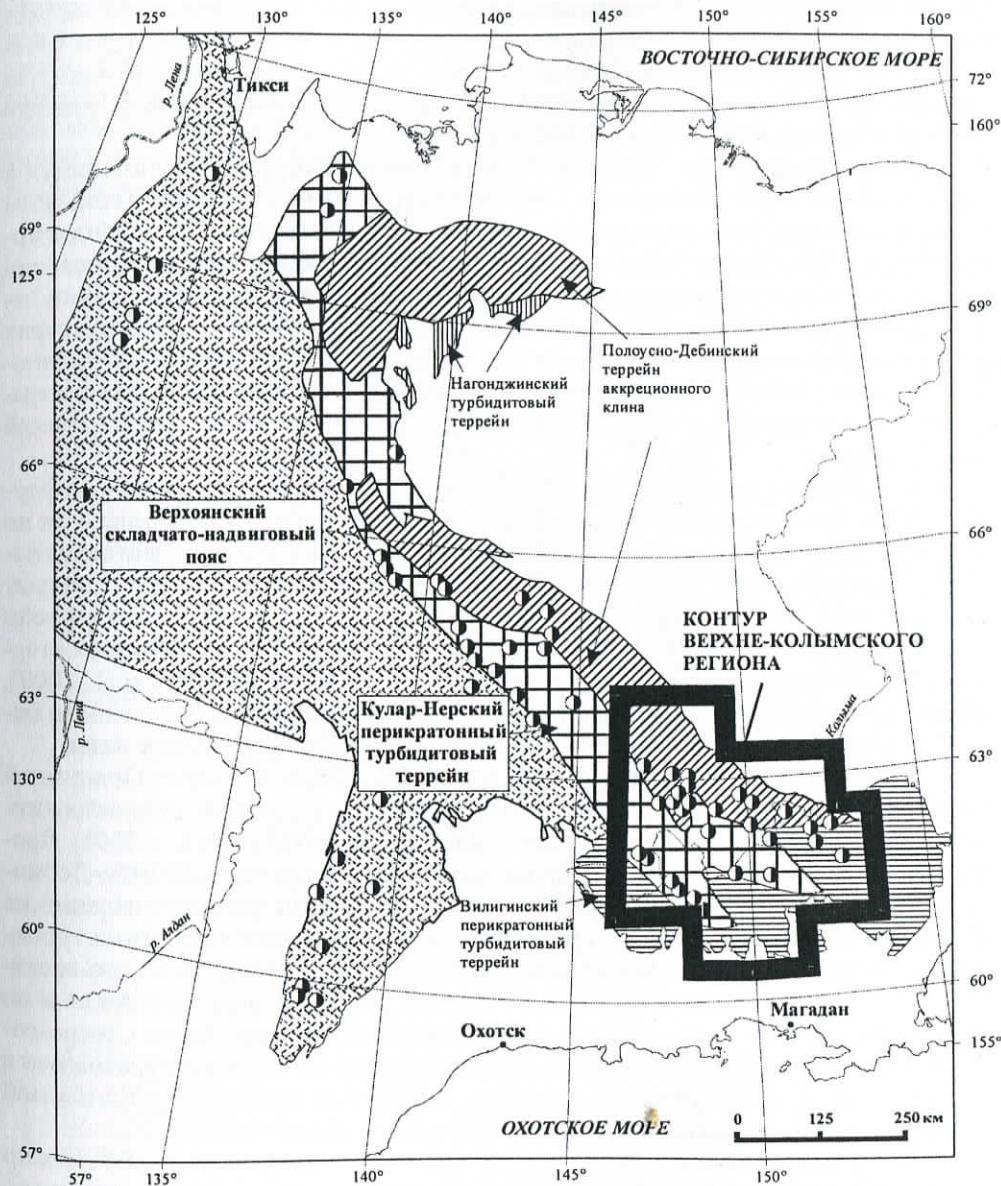


Рис. 8. Схема локализации Яно-Колымского золотоносного пояса и Верхне-Колымского региона. По данным [Тектоника..., 2001 и GIS Compilation of Geophysical, Geologic, and Tectonic Data for Circum-North Pacific; ed. E. Noklberg and M. Digges, 1999]. Кружки – золоторудные месторождения

*Верхоянский складчато-надвиговый пояс* локализован вдоль восточной окраины Сибирской платформы, представлен мощными отложениями турбидитов возрастом от раннего карбона до поздней юры. Границей с Кулар-Нерским турбидитовым террейном является Адыча-Тарынская зона разломов, к юго-западу от которой выделяется Адыча-Эльгинский антиклиниорий шириной около 150 км. Характерной особенностью строения антиклиниория является сочетание брахиформных антиклиналей с узкими щелевидными синклиналями. По направлению к границе с Кулар-Нерским терреином интенсивность складчатости увеличивается [Архипов, Парфенов, 1980].

*Кулар-Нерский перикратонный турбидитовый террейн* протягивается в северо-западном направлении на 1100 км. Его границей с Полоусно-Дебинским террейном аккреционного клина на северо-востоке являются Чарки-Индигирский надвиг, Нерский и Чай-Юрьинский разломы. Террейн характеризуется преимущественно пермскими и триасовыми глубоководными турбидитовыми отложениями. Его строение более сложное, чем в граничащих с ним структурах Верхоянского складчато-надвигового пояса (в Адыча-Эльгинском антиклиниории), сформировано в результате многоэтапных деформаций. Наиболее важными золотоносными структурами терреина являются Аян-Юряхский и Нерский антиклиниории.

*Вилигинский перикратонный турбидитовый террейн* имеет сложную форму и расположен в южной части рассматриваемой территории. С севера он по сложной системе разломов граничит с Верхоянским складчато-надвиговым поясом, Кулар-Нерским и Полоусно-Дебинским терреинами, а с юга перекрыт вулканитами Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Вилигинский террейн сложен каменноугольными, пермскими, триасовыми и юрскими морскими терригенными породами суммарной мощностью около 10 км [Nokleberg et al., 2000]. Во всех стратиграфических интервалах присутствует примесь туфогенного материала, а раннекаменноугольные отложения содержат базальтовые лавы.

*Полоусно-Дебинский террейн аккреционного клина* включает Полоусный и Иньали-Дебинский синклиниории и локализуется вдоль северо-западной и юго-западной окраин Колымо-Омолонского супертерреина [Тектоника..., 2001]. Яно-Колымский золотоносный пояс частью локализован в пределах Иньали-Дебинского синклиниория, который протягивается в северо-западном направлении на 800 км при ширине до 100 км и представлен преимущественно юрскими турбидитовыми отложениями мощностью до 4000 м [Чехов, 1976]. На северо-востоке синклиниорий граничит по разлому Дарпир с Омулевским терреином и по Чарки-Иньальской системе разломов с Нагонджинским терреином. Северо-восточное крыло Иньали-Дебинского синклиниория более крутое по сравнению с юго-западным, его внутреннее строение характеризуется сложной системой изоклинальных складок, сопряженных с крутыми надвигами.

*Верхне-Колымский регион* расположен в границах Полоусно-Дебинского терреина аккреционного клина, Кулар-Нерского и Вилигинского перикратонных турбидитовых терреинов. Более 10% его территории занимают выходы полнокристаллических гранитоидов возрастом от поздней юры до позднего мела включительно. Широко распространены дайковые комплексы с таким же возрастным интервалом, как у гранитоидов, однако с более широкими вариациями состава. Подчиненное значение имеют вулканические породы. Как вулканиты,

так и интрузии субвулканических тел кислого состава локализованы главным образом вдоль границ терреинов в зонах Адыча-Тенъкинского и Улаханского разломов.

Распределение золоторудных месторождений и россыпей в рассмотренных терреинах неравномерное, их максимум сосредоточен в Кулар-Нерском и Полоусно-Дебинском терреинах, в пределах которых Верхне-Колымский регион занимает ведущее положение как по количеству добываемого золота, так и по количеству известных месторождений (рис. 9). Другие типы рудных месторождений не так многочисленны; промышленное значение имели только оловянные объекты, которые сосредоточены главным образом вдоль юго-западной окраины региона и в меньшем количестве на его северо-востоке вокруг Оротуканского гранитоидного массива.

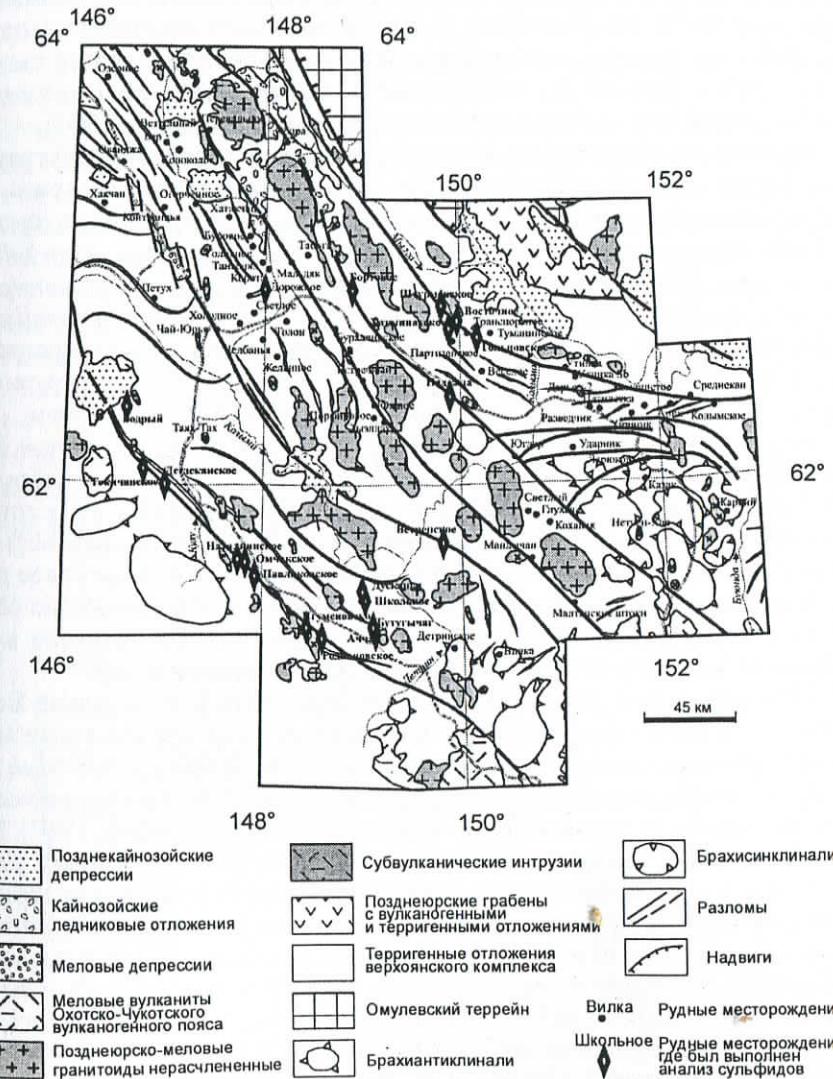


Рис. 9. Схема локализации изученных месторождений и рудопроявлений в Верхне-Колымском регионе (структурная основа – по неопубликованным материалам В. Г. Шахтырова)

## Типы рудных месторождений и их геологическая позиция

Наиболее широко распространенные в Верхне-Колымском регионе золоторудные месторождения по минералого-геохимическим данным разделены на два типа: золото-кварцевые и золото-редкометалльные [Шило и др., 1969]. Г. Н. Гамянин [1991] относит их к арсенопиритовому и висмутовому типам единой золото-кварцевой формации. В зарубежной литературе они известны как *Au quartz vein related to regionally metamorphosed rocks (includes concordant vein, and shear zone Au)* и *granitoid-related Au* [Nokleberg et al., 1998]. До сих пор не существует единства взглядов на генезис этих месторождений. Одни исследователи рассматривают их как образовавшиеся в результате единого постмагматического процесса, а различия в составе объясняют зональностью оруденения, другие – как производные совершенно разных событий, третьи пытаются доказать комбинированный генезис оруденения, обусловленный как метаморфическими, так и постмагматическими процессами [Гончаров, 1983].

Оловянные месторождения и проявления также широко распространены в регионе. Среди них выделяются кассiterит-кварцевые, кассiterит-силикатно-сульфидные и олово-полиметаллические [Флеров, 1976, 1984]. В соответствии с принятой в англоязычной литературе классификацией они относятся к *deposits related to calc-alkaline and alkaline granitic intrusions veins and replacements*, где разделяются на *Sn quartz veins*, *Sn silicate-sulfide veins* и *Sn polymetallic veins* [Nokleberg et al., 1998]. Первые два типа обычно пространственно ассоциируют с полнокристаллическими порфировидными гранитоидными интрузиями, а третий – с субвулканическими интрузиями кислого и среднего состава.

Более редкие молибденит-кварцевые, или молибден-порфировые (*quartz molybdenite* или *porphyry Mo*), серебро-полиметаллические, или серебро-кварцевые (*Ag polymetallic vein* или *Ag quartz veins*), проявления обычно ассоциируют с оловорудными объектами. Золото-сурьмяные (*Sb-Au vein (simple Sb)*) жилы, как правило, локализованы совместно с золото-кварцевыми. Еще более редкие уранодержащие (сульфидно-настураниевые) жилы и прожилки (*felsic plutonic U-REE*) располагаются в небольших плутонах биотитовых гранитов в непосредственной близости от кассiterит-кварцевых месторождений.

Пространственное размещение золото-кварцевых рудных узлов Верхне-Колымского региона контролируется в первую очередь продольными зонами глубинных разломов северо-западного простирания. Наиболее крупные по количеству золота рудные узлы располагаются вдоль разломов с закономерным интервалом (шагом) в среднем 60–65 км [Ларин, 1949; Шахтыров, 1987]. Менее значительные золотоносные площади приурочены к межразломным блокам, однако и там контроль пространственного размещения оруденения осуществляется более мелкими по масштабу диагональными и поперечными дизъюнктивными структурами, кинематически сопряженными с главными продольными разломами. В современном эрозионном срезе золоторудные объекты локализованы во всем стратиграфическом интервале терригенных пород от перми до юры; часто вмещающими породами служат интрузивные тела небольшого размера (дайки основного, среднего или кислого состава, штоки гранитоидов). В отдельных рудных узлах (например, Дегдекан-Арга-Юряхском) золото-кварцевая минерализация отчетливо приурочена к пластам гравелитов и крупно-

зернистых песчаников среди более мелкозернистых пород, что связано с их физико-механическими свойствами. Нет никаких оснований говорить о региональном стратиграфическом или литологическом контроле оруденения или первичной обогащенности золотом определенных стратиграфических горизонтов [Степанов, 2001]. Районы золото-кварцевой минерализации подчеркиваются локализацией в их контурах повышенного количества даек. Часто дайки вмещают рудные тела, однако выступают в этом случае только как структурные ловушки, благоприятные по физико-механическим свойствам для жилообразования (как в случае с пластами гравелитов и песчаников). Нет никакой связи между золотой минерализацией и составом вмещающих даек. В случае расположения месторождений в пределах гранитоидных тел последние являются также структурными ловушками или, по сути, большими дайками. К таким месторождениям относятся Школьное и Дорожное. В пользу этого факта свидетельствует небольшой размер гранитоидных тел (штоков).

Большая часть золото-кварцевых месторождений, проявлений и пунктов минерализации в регионе локализована в породах, метаморфизованных в зеленосланцевой фации. Статистические подсчеты показывают, что в зоне зеленосланцево-измененных пород расположено 79% всех золото-кварцевых объектов, 17% – приурочены к ороговикованным породам и 4% – к гранитоидам (рис. 10). В то же время существует группа метаморфизованных золото-кварцевых месторождений. Они расположены в экзоконтактовых зонах гранитоидных интрузий и характеризуются своеобразным минеральным составом. Часто постмагматическая гидротермальная минерализация, связанная с гранитоидами, практически полностью затушевывает первичный состав руд и их термальные преобразования. Поэтому до сих пор нет единого мнения о генезисе метаморфизованных месторождений, источниках рудного вещества и роли регенерации металлов для формирования современного облика рудных тел.

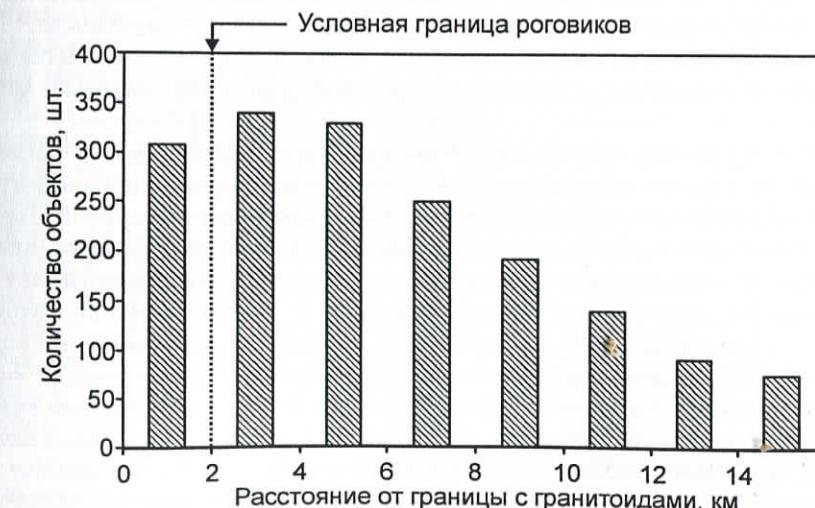


Рис. 10. Изменение количества золоторудных объектов при удалении от контакта гранитоидов (Верхне-Колымский регион)

Золото-редкометалльные, оловянные, а также молибденовые и серебро-полиметаллические месторождения и проявления приурочены к гранитным интрузиям небольшого размера или к ороговикованным породам вокруг них.

Таким образом, главную роль в размещении золото-кварцевых месторождений играют метаморфические зоны и крупные региональные разломы; подчиненное или косвенное значение имеют магматические интрузии и их геотектонические типы. В локализации всех остальных типов месторождений важнейшую роль играют гранитоидные интрузии.

### Время формирования различных типов минерализации и их соотношение с главными магматическими и метаморфическими событиями в регионе

Наиболее древними интрузиями в регионе являются позднеюрские дайки основного, среднего и кислого состава, которые в соответствии с региональной легендой относятся к нера-бохапчинскому комплексу [Легенда..., 1999]. Дайки метаморфизуются практически всеми типами гранитоидов в регионе и, скорее всего, параллелизуются по времени образования с позднеюрскими вулканитами Уяндино-Ясачненского вулканогенного пояса, который существовал между Колымо-Омолонским супертеррейном и Северо-Азиатским кратоном [Гедько, 1988]. Интерпретация данных изотопного датирования даек неоднозначна из-за сильного вторичного изменения пород. K-Ag даты образуют широкий интервал – от 75 до 170 млн лет [Русакова, Котляр, 2003]. Т. Б. Русакова и И. Н. Котляр по реликтовым K-Ag датам предполагают интервал внедрения и кристаллизации даек 165–170 млн лет. Наиболее древняя дата, полученная  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  методом (158 млн лет – возраст по «плато», 160 млн лет – интегрированный возраст), по роговой обманке из дайки габбро в районе месторождения Павлик, локализованной в верхнепермских метатерригенных породах (устное сообщение Р. Ньюберри, 1998 г.). Наиболее часто с дайковыми интрузиями этого типа ассоциирует золото-кварцевая минерализация, для которой они служат вмещающей средой.

Наиболее древние гранитоидные интрузии в регионе сложены роговообманково-биотитовыми кварцевыми диоритами, гранодиоритами и монцограницами с повышенным содержанием глинозема [Ньюберри и др., 2000; Layer et al., 2001]. По геохимическим признакам гранитоиды интерпретируются как субдукционные. В соответствии с региональной легендой они относятся к басугуньинскому комплексу [Русакова, Котляр, 2003]. Т. Б. Русакова и И. Н. Котляр на основании результатов Rb-Sr и K-Ag датирования определили наиболее вероятный интервал их кристаллизации в 163–167 млн лет. В то же время  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  метод дает значения около 150 млн лет по роговой обманке и биотиту для массивов: Басугунинский, Бургагинский, Сылгынтарский, Одинокий, Таях-Тах, Бол. Чалбыкан, Нетчен-Хая, Рыжий [Ньюберри и др., 2000]. Единичная дата, полученная U-Pb методом для гранитоидов Бургагинского массива, также соответствует 150 млн лет [Moll-Stalcup et al., 1995]. То есть они внедрились чуть позже формирования Уяндино-Ясачненской вулканической дуги. Именно с интрузиями этого типа связано большинство золото-редкометалльных месторож-

дений и рудопроявлений в регионе: Нетчен-Хая, Малтанские штоки, Басугунья, Рыжий, некоторые непромышленные жилы месторождения Школьное и др. (табл. 6). В некоторых случаях тела гранитоидов служат вмещающей средой для более поздней золото-кварцевой минерализации, как, например, на месторождениях Школьное и Дорожное.

Таблица 6. Абсолютный возраст ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ) магматических образований и оруденения [Voroshin et al., 2004]

Месторождение	Гранитоиды	Возраст		
		гранитоидов	редкометалльной минерализации	золото-кварцевой минерализации
Чалбыкан	*	149	149	
Чепак	*	146	146	
Нетчен-Хая	*	147	147	
Надежда	Сылгынтар	145	145	
Мяkit	*	140	140	
Ачча	*	83	–	
Бутурычаг	*	78	78	
Днепровское	*	83	83	
Валунистое	Севастопольский	80	80	
Игуменовское	Улахан	97	–	
Транспортное			< 140	
Утинское	Дайка «Сурьмяная»	140		140
Дорожное	*	139		139
Юглер				135
Школьное	Бургагинский	153	147	136
Наталка				135
Наталка (антимонитовая минерализация в риолитовых дайках)				135
Штурмовское	Хатыннахский	82		134
Таях-Тахское				134
Дегдекан				130
Светлое				130
Гольцовское				128
Дарьял-2				126
Надежда				126
Ветренское				125
Дусканья				114
Павлик				> 110

\*Интрузивы, одноименные с месторождениями. Пустая ячейка – отсутствие интрузива или минерализации, прочерк – нет определения возраста.

Через небольшой промежуток времени после формирования субдукционных гранитоидных интрузий, в интервале 138–143 млн лет, во время коллизии Северо-Азиатского кратона и Колымо-Омолонского супертеррейна кристалли-

зовались высокоглиноземистые мусковит-биотитовые граниты, причем наблюдается незначительное омоложение возраста гранитов в северо-западном направлении [Layer et al., 2001]. В связи с последним фактом возраст коллизионных гранитов в Верхне-Колымском регионе интерпретируется в несколько более древнем интервале – 140–146 млн лет [Ньюберри и др., 2000]. С этими гранитами связана только незначительная по масштабам оловянная и золото-редкометалльная минерализация.

Считается, что наиболее широко распространенная золото-кварцевая минерализация была сформирована в конце поздней юры – начале раннего мела в результате коллизии Колымо-Омолонского супертеррейна с Северо-Азиатским кратоном [Парфенов и др., 1993; Тектоника..., 2001; Nokleberg et al., 1998]. Однако геологические взаимоотношения не позволяют соотнести их по времени с высокоглиноземистыми коллизионными гранитами. Возраст золото-кварцевой минерализации относится к числу наиболее неопределенных характеристик рудных месторождений региона. Еще до недавнего времени геологи имели в своем распоряжении только косвенные данные, основанные на фаунистическом возрасте вмещающих пород или взаимоотношениях жил с изотопно датированными магматическими телами. Нижняя граница возраста золото-кварцевого оруденения по геологическим реперам определяется локализацией рудных тел в позднеюрских метатерригенных толщах, дайках (нера-бохапчинский комплекс) и штоках доколлизионных роговообманково-биотитовых гранитоидов с субдукционными геохимическими характеристиками (басугунинский комплекс). Наиболее молодые отложения верхоянского комплекса датируются поздней юрой (до кимериджского века включительно). То есть к рубежу 152 млн лет можно предполагать прохождение процессов литификации, катагенеза и метаморфизма самых низкотемпературных фазий.

Верхняя граница возраста золото-кварцевого оруденения не должна превышать время внедрения пострудных даек на месторождениях Дегдекан, Гольцовское и Павлик и рудопроявлении Золотое, а также гранитоидов массивов Улахан (около 97 млн лет) и Хатыннах (около 80 млн лет), которые метаморфизуют руды [Шило и др., 1988]. K-Ag датировки пострудных спессартитов месторождения Дегдекан составляют 87–96 млн лет, в то же время для кайм кристаллов цирконов из ксенолитов в этих дайках на основании SHRIMP-датирования получены значения 128–130 млн лет, которые также могут соответствовать времени внедрения внутрирудных дайковых интрузий [Акинин и др., 2003].

Следовательно, непосредственные взаимоотношения золото-кварцевых жил с осадочными, метаморфическими и интрузивными образованиями дают очень широкий интервал формирования оруденения от 97 до 150 млн лет. Л. В. Фирсов [1985], привлекая геохронологические данные и геологические взаимоотношения, приводит диапазон от 110–100 до 135–130 млн лет, предполагая еще более узкий интервал – 110–125 млн лет. Кроме того, неоднозначной остается интерпретация количества эпизодов минерализации. Поэтому для определения возраста наиболее информативным остается датирование собственно гидротермальных минералов, относящихся к золото-кварцевому оруденению. Впервые такие данные были опубликованы Р. Дж. Ньюберри с соавторами [1997, 2000]. К настоящему времени получены результаты по 17 объектам региона [Ворощин, Ньюберри, 2001; Voroshin et al., 2004]. Наиболее достоверные даты огра-

ничены интервалом 125–139 млн лет, с которым не связано никаких крупных эндогенных термальных событий в регионе, как то внедрения интрузий или регионального метаморфизма. Наша интерпретация полученных датировок основывается на метаморфогенной модели мобилизации флюидов и металлов и закономерном линейном расположении золото-кварцевых месторождений. Последний факт свидетельствует о существенном влиянии тектонических факторов на формирование областей разгрузки рудоносных растворов.

Мобилизация флюидов и металлов проходила по мере прогрессивного преобразования толщ, начиная с процессов литогенеза и заканчивая региональным метаморфизмом, пик которого должен совпадать с выплавлением коллизионных гранитов. Логично предположить, что мобилизованное вещество мигрировало в сторону уменьшения температуры и давления в породах и там вступало в реакцию с породами, образуя новые ассоциации. Летучие компоненты при этом выносились за пределы преобразуемых толщ или скапливались в структурных ловушках, как, например, нефть и газ. Однако эти процессы не могли проходить равномерно по всей толще терригенных отложений. Именно на этапе перемещения флюида наибольшее значение приобретают структурно ослабленные зоны, которые возникают уже после мобилизации вещества. В этом случае главным фактором, приводящим к осаждению рудных и жильных компонентов в слабоконтрастных по составу толщах, будет выступать резкое снижение давления флюида в породах.

Оценка временного интервала между завершением рудомобилизующих процессов и моментом формирования минерализации может быть сделана на основе полученных датировок. Формирование высокоглиноземистых коллизионных гранитов происходило в диапазоне 140–146 млн лет [Ньюберри и др., 2000]. Все датировки золото-кварцевой минерализации моложе указанного интервала на 1–15 млн лет, т. е. разрыв во времени между мобилизацией вещества и его отложением в отдельных случаях достигал 15 млн лет. На первый взгляд это нереальное время. Однако анализ литературных данных показывает, что в других регионах этот временной интервал достигает таких же значений. В частности, в террейне Калгури на Западе Австралии золоторудная минерализация в области распространения докембрийских отложений, метаморфизованных в зеленосланцевой фации, моложе пика регионального метаморфизма на 20–30 млн лет [Witt et al., 1997]. Немногочисленные реконструкции режимов остыния метаморфических пород показывают, что резкое понижение температуры происходит примерно на 10 млн лет позже температурного пика метаморфизма [Zeitler, 1989]. Учитывая эти факты, можно предположить, что первоначально мобилизованное вещество находилось в законсервированном, равновесном с вмещающими породами состоянии, пока давление и температура не испытывали резких изменений. Это состояние можно сравнить с работой автоклава. Общий подъем территории и развитие разломной тектоники приводят к резкому сбросу давления, падению температуры и нарушению химических равновесий. Только после этого начинается массовое формирование золото-кварцевой минерализации. Свидетельством такого развития событий может служить наличие гетерогенных включений в кварце, что подтверждает его образование из кипящих растворов. Вскипание – это результат резкого сброса давления во вмещающих породах. Предложенная модель объясняет дискретное расположение

ние разноранговых объектов вдоль разломов или существование «рудного шага» как следствие неравномерного сброса напряжений **вдоль** линейных зон. Наличие разновозрастной золото-кварцевой минерализации в непосредственной близости друг от друга может быть связано как с низкой точностью датировок, так и с физико-механическими свойствами метатурбидитов, вмещающих магматические тела и оруденение, глинистые слои которых могут изолировать даже относительно небольшие по объему блоки пород, что должно привести к неравномерной разгеметализации терригенных толщ.

Субдукционные (доколлизионные) и коллизионные гранитоидные интрузии, а также золото-кварцевое оруденение наиболее распространены в пределах Верхне-Колымского региона. Более молодые массивы имеют геохимические признаки, характерные для гранитоидов обстановок внутриплитного растяжения, или связаны с формированием Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и характеризуются субдукционными геохимическими признаками [Layer et al., 2001].

Гранитоиды, связанные с формированием Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, распространены в южной части Верхне-Колымского региона. Это биотит-роговообманковые диориты и граниты (массивы Улахан, Севастопольский, Тенгекчан и др.). Единичные  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датировки биотита гранодиоритов массива Улахан соответствуют 97 млн лет (устное сообщение Р. Ньюберри, 1998 г.). Эти гранитоиды метаморфизуют золото-кварцевые жилы на месторождениях Игуменовское и Родионовское [Фирсов, 1956, 1958; Скорняков, 1949]. С ними связаны небольшие золото-редкометалльные проявления, а также кварц-молибденитовая и касситерит-кварцевая минерализация. На месторождении Игуменовское постмагматическая минерализация наложена на ранние золото-кварцевые жилы, и на отдельных участках сульфидные ассоциации и кварц практически полностью преобразованы.

Биотитовые и субшелочные оловоносные граниты с геохимическими характеристиками формирования в зонах растяжения распределены главным образом вдоль юго-западной окраины Верхне-Колымского региона (массивы Бугутычаг, Хениканджа, Урчан, Ачча, Днепровский с одноименными месторождениями и рудопроявлениями).  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датировки минералов из магматических пород и рудной минерализации близки и примерно соответствуют 80 млн лет [Ньюберри и др., 2000]. С гранитоидами этого типа в регионе связано формирование большинства месторождений олова касситерит-кварцевого, касситерит-иликатно-сульфидного, олово-полиметаллического, серебро-полиметаллического типов, а также урансодержащих жил.

По-видимому, в этот же период были сформированы субшелочные биотит-роговообманковые гранитоиды Хатынхауского массива (кварцевые монцодиориты и граносиениты, по определению Н. А. Шило и др. [1988]). Хотя относительно интерпретации возраста plutona не существует единого мнения, И. А. Загрузина [1977] считает наиболее реальными датировки около 80 млн лет, а И. Н. Котляр с соавторами [2001] предполагает более позднее время внедрения – 135–140 млн лет. Единичное  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  определение соответствует 81,8 млн лет [Ньюберри и др., 2000]. Данный интрузив не содержит рудной минерализации, но метаморфизует золото-кварцевые месторождения Ат-Юрях-Штурмовского рудного узла и поэтому важен как возрастной репер.

На основании приведенных данных разработана схема последовательности развития эндогенных событий в регионе, отраженная в табл. 7.

Таблица 7. Последовательность тектонических событий и формирование рудной минерализации Верхне-Колымского региона

Диапазон, млн лет	Событие	Минерализация
Палеозой – мезозой	Формирование морских терригенных толщ в обстановках перикратонных бассейнов и аккреционных клиньев	Возможный источник основного обьема S, As и Au в рудных месторождениях региона
~160–150	Субдукция Северо-Азиатского кратона под Колымо-Омолонский супертеррейн. Формирование Уяндино-Ясачненской вулканической дуги. Гранитоидные интрузии и дайки, связанные с субдукцией	Формирование большей части золото-редкометалльных месторождений
146–140	Коллизия Северо-Азиатского кратона и Колымо-Омолонского супертеррейна. Формирование коллизионных гранитов. Пик регионального прогрессивного метаморфизма	Формирование незначительных рудо-проявлений с оловянной и золото-редкометалльной минерализацией
~140–125	Общее неравномерное поднятие региона. Возможно, не-значительные интрузивные события (внедрение даек)	Формирование большей части золото-кварцевых месторождений
~108–100	Начало субдукции, приведшей к формированию Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Гранитоидные интрузии и дайки, связанные с субдукцией	Метаморфизм золото-кварцевых руд на некоторых месторождениях. Формирование незначительных рудо-проявлений с оловянной, молибденит-кварцевой и золото-редкометалльной минерализацией
~80–70	Формирование обстановок задутового растижения. Гранитоидные интрузии и дайки, связанные с растижением	Формирование большей части касситерит-кварцевых, касситерит-силикатно-сульфидных, олово-полиметаллических, серебро-полиметаллических и урановых месторождений

## СУЛЬФИДНЫЕ АССОЦИАЦИИ И СОСТАВ АРСЕНОПИРИТА

### Сульфидные ассоциации метатерригенных пород

Главным сульфидным минералом в породах зеленосланцевой фации метаморфизма является пирит, который образует рассеянную вкрапленность в осадочных породах, желваки, прожилки и линзовидные стяжения (рис. 11).

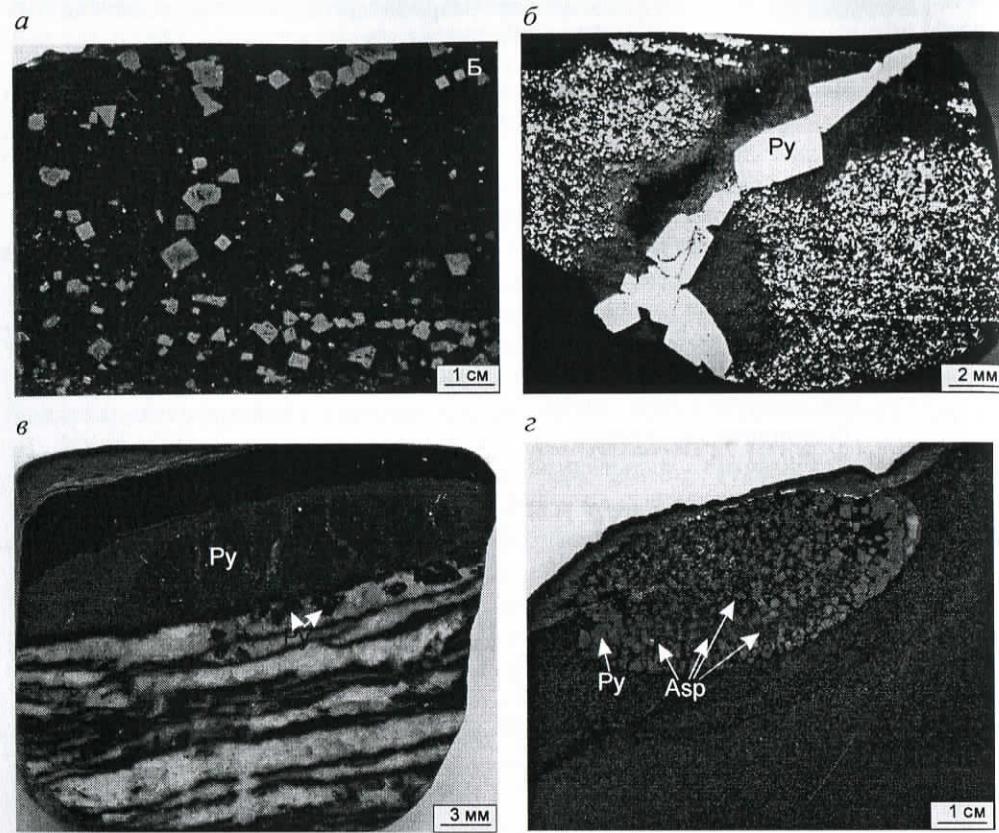


Рис. 11. Морфология и преобразование осадочно-диагенетического пирита (Арга-Юряхский и Штурмовской рудные узлы): а – вкрапленность кубических кристаллов; б – перераспределение первично рассеянной вкрапленности в микродефекты; в – образование кристаллов пирита в метаморфогенном кварцевом прожилке в контакте с линзовидным стяжением пирита; г – кристаллизация арсенопирита в линзовидном стяжении пирита в пределах золото-кварцевого проявления

Рассеянная вкрапленность обычно локализуется в тонкозернистых породах (аргиллитах), выделения имеют глобулярное строение диаметром до сотых долей миллиметра. Отмечаются также кубические кристаллы пирита с реликтами глобулярной структуры (рис. 12а). В более крупнозернистых разностях пород (алевролитах и песчаниках) преобладают хорошо ограненные кубические формы пирита и их агрегаты при крайне редком присутствии фрамбoidalного пирита, что свидетельствует о перекристаллизации осадочных сульфидов уже на ранних стадиях метаморфизма (рис. 12б). Метаморфическое происхождение пирита подчеркивается реликтами структур вмещающих пород в его кристаллах (рис. 12в). Обычно пирит содержит мелкие овальные сингенетические включения пирротина, а в дефектах наблюдаются мелкие обособления халькопирита, сфалерита с эмульсионной вкрапленностью халькопирита и галенита. Арсенопирит в ассоциации с метаморфогенным пиритом, несмотря на целенаправленные поиски, не обнаружен.

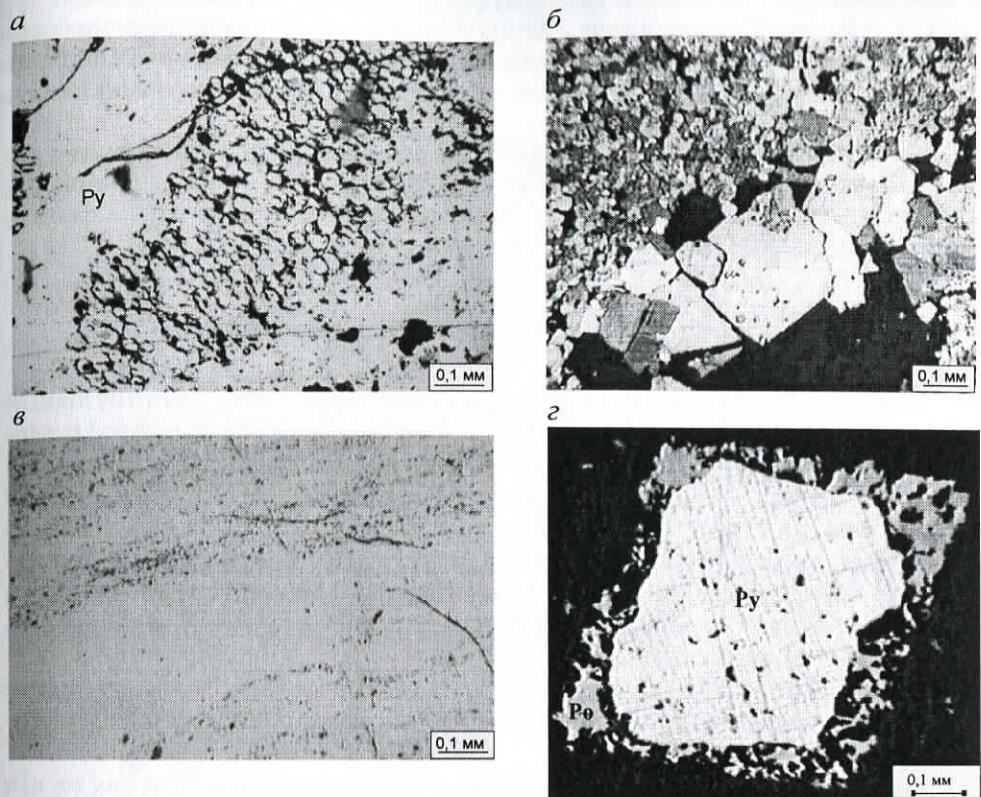


Рис. 12. Перекристаллизованный пирит (Штурмовской рудный узел): а – с реликтами глобулярного строения; б – с укрупнением и огранкой кристаллов; в – с полосчатыми реликтами осадочных пород; г – псевдоморфное замещение пирита пирротином

Контактовый метаморфизм турбидитов приводит к преобразованию метаморфогенного пирита в пирротин. Движущие силы и механизмы этой реакции на различных стадиях метаморфических преобразований углеродосодержащих осадочных толщ рассмотрены А. Холлом [Hall, 1986], Дж. Ферри [Ferry, 1981], Д. Мохом и Р. Ньютоном [Mohr, Newton, 1983]. Пирротин, как правило, наследует форму выделений первичного пирита (рис. 12г). Степень пирротинизации метаморфизованных пород неравномерна. В наиболее внешних зонах (биотитовая субфация) обычны реликты пирита, для внутренних зон характерно полное преобразование пирита в пирротин. Неполные псевдоморфозы пирротина по пириту дали возможность оценить значение данной реакции для формирования золотой минерализации [Ворошин и др., 1993]. Наряду с псевдоморфозами пирротин образует также мелкую рассеянную вкрапленность неправильной формы в силикатной матрице пород, которая возникает в результате реакции серы с железосодержащими силикатами и оксидами. С пирротином ассоциируют арсенопирит, сфалерит (без эмульсионной вкрапленности халькопирита) и галенит. С помощью сульфидных геохимических инструментов были оценены температура и давление преобразования пирита в пирротин, которые составили

Пример пространственного распределения ассоциаций арсенопирита в рудах месторождений, локализованных вдоль одной из наиболее рудоносных структур Верхне-Колымского региона – Тенькинской зоны глубинного разлома, показан на рис. 13.

Таким образом, для зеленосланцево измененных терригенных пород в регионе характерен пирит, а для kontaktово-метаморфизованных – ассоциация пирротина, пирита и арсенопирита, которая в высокотемпературных фазиях роговиков сменяется ассоциацией  $\text{Po} + \text{Asp}$ .

### Сульфидные ассоциации интрузивных пород

Наиболее распространенный минерал системы  $\text{Fe} - \text{As} - \text{S}$  в интрузивных породах, независимо от их состава, – пирит, который образует рассеянную вкрапленность кубических кристаллов или их агрегатных скоплений. Он обычен в гранитах и дайках, но особенно характерен для карбонатизированных и хлоритизированных пород. Пирротин встречается главным образом в магматических породах, не затронутых процессами ретроградного метаморфизма и метасоматоза, в виде выделений неправильной формы в срастании с темноцветными минералами. Вместе с пирротином обычно ассоциирует некоторое количество пирита, и иногда в дайках основного состава отмечались сульфиды и сульфоарсениды  $\text{Ni}$  и  $\text{Co}$ . Аксессорные арсенопирит и леллингит наблюдались в виде уплощенных кристаллов только в аplitовидных и легматоидных жилах в гранитоидах.

При kontaktовом метаморфизме даек с акцессорным пиритом, так же как и в метатерригенных породах, образуются псевдоморфозы пирротина по пириту с появлением арсенопирита.

### Сульфидные ассоциации и состав арсенопирита в рудных месторождениях

В рудных месторождениях Верхне-Колымского региона наиболее распространены две ассоциации арсенопирита:  $\text{Asp} + \text{Py} \pm \text{Po}$  и  $\text{Asp} + \text{Lo} \pm \text{Po}$ . Как правило, это наиболее ранние ассоциации сульфидов, они характеризуют начало сульфидного минералообразования. Выделение ассоциаций обычно не вызывает существенных затруднений. Дополнительным признаком может служить состав арсенопирита, обогащенный серой в ассоциации  $\text{Asp} + \text{Py}$  и мышьяком в ассоциации  $\text{Asp} + \text{Lo}$ .

Ассоциация  $\text{Asp} + \text{Py} \pm \text{Po}$  характерна для золото-кварцевого, молибденит-кварцевого, олово-полиметаллического и серебро-полиметаллического типов оруднения. Ассоциация  $\text{Asp} + \text{Lo} \pm \text{Po}$  типична для золото-редкометальной, кассiterит-кварцевой, касситерит-сульфидной минерализации. В целом можно говорить о парагенетичности каждой из этих ассоциаций. Однако при детальном минерографическом анализе устанавливается, что частично арсенопирит образовался в результате замещения либо пирита, либо леллингита. Этот факт нужно иметь в виду при использовании минеральных пар с арсенопиритом в качестве геохимического инструмента для определения физико-химических условий минералообразования.

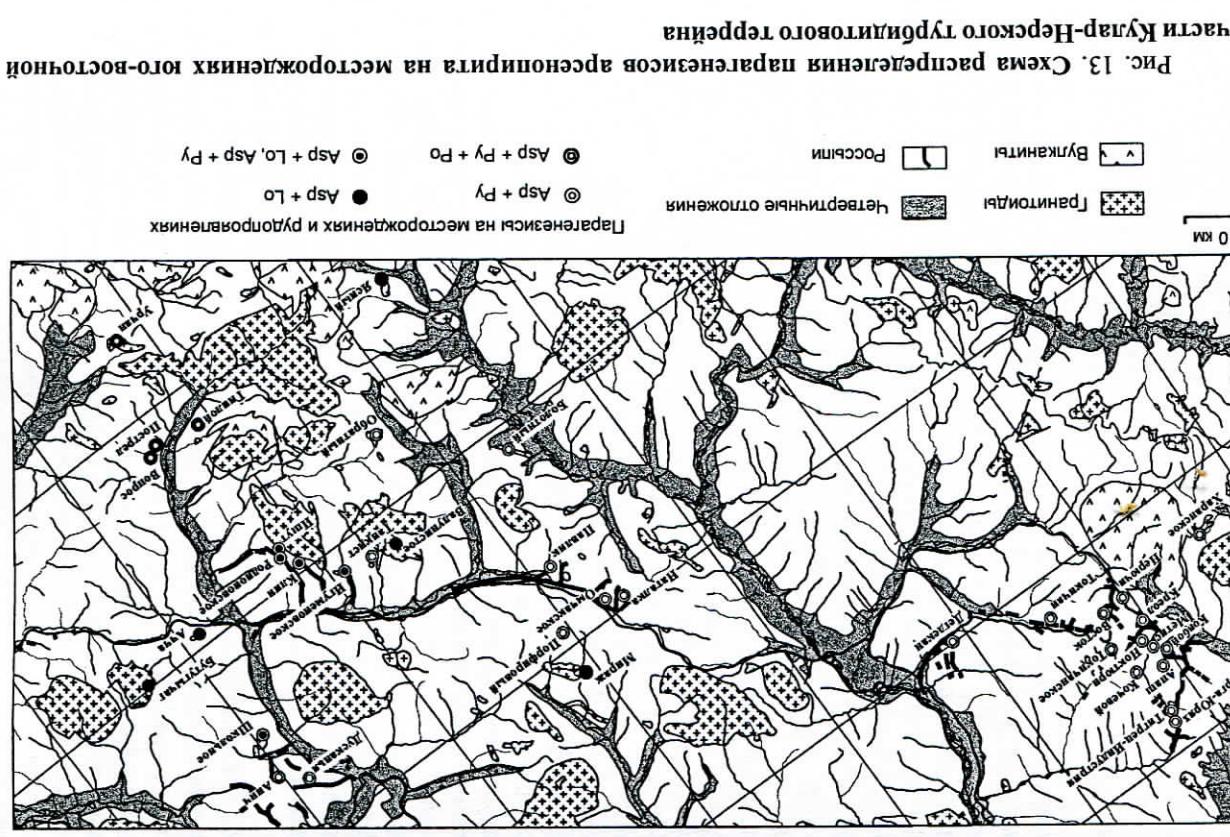


Рис. 13. Схема распространения ассоциаций арсенопирита в рудных месторождениях Верхне-Колымского региона – Тенькинская зона глубинного разлома.

Минеральный состав этого типа месторождений относительно простой: арсенопирит, пирит, сфалерит; галенит, халькопирит, самородное золото – типичны для всех объектов. Кроме того, на некоторых объектах в значительных количествах встречаются свинцово-сульфидные сульфосоли, блеклые руды и сульфоарсениды. К числу редких минералов относятся пирротин, сульфиды и сульфиды кобальта и никеля, минералы серебра. Суммарное количество сульфидов в рудах не превышает 1–5%. Последовательность кристаллизации сульфидных ассоциаций соответствует ряду: сульфоарсениды Co и Ni + пирит ( $\pm$  пирротин)  $\rightarrow$  арсенопирит + пирит ( $\pm$  пирротин)  $\rightarrow$  сфалерит + халькопирит + галенит + самородное золото  $\rightarrow$  блеклые руды + буронит + самородное золото  $\rightarrow$  свинцово-сульфидные сульфосоли + сульфосоли серебра ( $\pm$  аганит)  $\rightarrow$  антимонит.

Наиболее ранняя минеральная ассоциация золото-кварцевых месторождений, представленная никелевыми и никельсодержащими сульфидами (миллерит, брейтгаутит, пентагранит, пирит), Fe-Ni-Co-сульфоарсенидами (Ni-арсенопирит, кобальтин, герсдорфит и промежуточными между ними фазами), установлена на золото-кварцевых месторождениях Дегдекан, Наталкинское, Павлик, Игуменовское, Гольцовское, Штурмовское. Брейтгаутит обнаружен в единичных зернах на месторождениях Наталкинское и Ветренское. Сульфиды и сульфоарсениды Ni и Co локализуются в виде микрокристаллических включений в минералах (полевом шпиле, пирите, магнетит-карбонатном агрегате) во внешних зонах ореолов окологильной арсенопиритизации и карбонатизации, сопровождающих золото-кварцевое оруденение [Ворошин и др., 2000]. Составы Co-Ni-сульфоарсенидов на всех изученных месторождениях изменяются от кобальтина до герсдорфита, образуя непрерывный ряд от преимущественно кобальтовых до преимущественно никелевых разностей (рис. 14), причем локализация фаз с разным Co/Ni отношением может наблюдаться даже в пределах одного образца. В соответствии с микроструктурными взаимоотношениями и преимущественной локализацией во внешних зонах окологильных метасоматитов Co-Ni-сульфоарсениды в золото-кварцевых месторождениях относятся к числу наиболее ранних и, вероятно, высокотемпературных минеральных ассоциаций, предшествующих образованию арсенопирита. Их позиция может быть объяснена реакциями взаимодействия мышьяксодержащих растворов с метатерригенные породами, содержащими вкрашенность пирита и пирротина. В начальные стадии этого процесса формируются Co-Ni-сульфоарсениды, а при поступлении избыточного количества мышьяка они начинают связываться в виде арсенопирита.

В кварцевых жилах и прожилках арсенопирит либо образует мономинеральные крупнокристаллические скопления, либо ассоциирует с кристаллами пирита, со структурными признаками близкоодновременной кристаллизации. В окологильных вмещающих породах арсенопирит обычно замещает более ранний рассеянный пирит и кобальт-никелевые сульфиды и сульфоарсениды [Тюкова, Ворошин, 2004]. В терригенных отложениях – это диагенетические и метаморфогенные пирит, а в магматических породах (гранито-дах и дайках) – пирит, образовавшийся в результате ретроградных метасоматических процессов.

Co

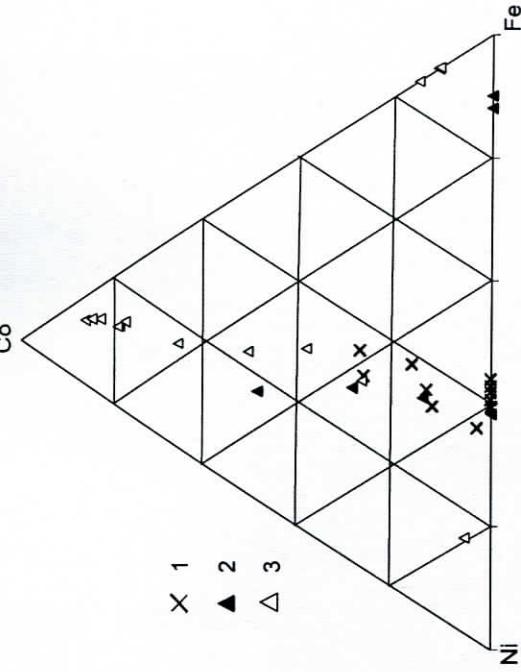


Рис. 14. Сульфоарсениды Ni – Co – Fe на месторождениях: 1 – Дегдекан; 2 – Штурмовское; 3 – Наталкинское

Ореол арсенопиритизации на золото-кварцевых месторождениях заключен в области распространения региональной пиритизации, поэтому по мере приближения к жильным образованиям наблюдается увеличение количества арсенопирита, вплоть до его мономинеральных агрегатов. На различных объектах отмечалось последовательное замещение арсенопиритом рассеянных идиоморфных кристаллов пирита, его же лавкообразных скоплений и конкреций. Пирротин также присутствует в этой ассоциации, но в очень незначительных количествах, в виде мелких сингенетических включений в арсенопирите и пирите. Из-за маленьких размеров включений диагностика пирротина осуществлялась только оптическими или рентгеноспектральными методами, точности которых недостаточно для определения структурной модификации этого минерала. Таким образом, на золото-кварцевых месторождениях присутствует ассоциация арсенопирит + пирит + пирротин, тем не менее во многих случаях при парагенетическом анализе более корректно рассматривать либо только ассоциацию арсенопирит + пирит, либо мономинеральный арсенопирит.

В количественном отношении ассоциация арсенопирит + пирит – главная в большинстве золото-кварцевых месторождений, она обязательно присутствует на всех объектах и играет роль своеобразного буфера при кристаллизации сульфидов. Эта ассоциация резко доминирует над всеми остальными сульфидами на Наталкинском, Омчакском, Павликском, Дегдеканском, Надеждинском, Штурмовском и других месторождениях. Подчеркнем, что минерографические наблюдения однозначно подтверждают образование арсенопирита путем замещения «метаморфогенного» пирита в окологильно измененных вмещающих породах (рис. 15). В то же время в самих кварцевых жилах находятся арсенопирит с признаками близкоодновременного образования.

рита разного состава в объеме месторождения или отдельных рудных тел) на наиболее разведенных объектах. Опробование с наибольшим пространственным охватом выполнено на месторождении Наталкинское. Харктерно отсутствие изменения состава арсенопирита по простирианию рудных зон (на протяжении более 5 км), а на глубину в интервале более 500 м – можно говорить лишь о слабой тенденции увеличения содержания мышьяка в нем (рис. 18). Для большей части золото-кварцевых месторождений региона характерно отсутствие скрытой геохимической зональности по составу арсенопиритов.

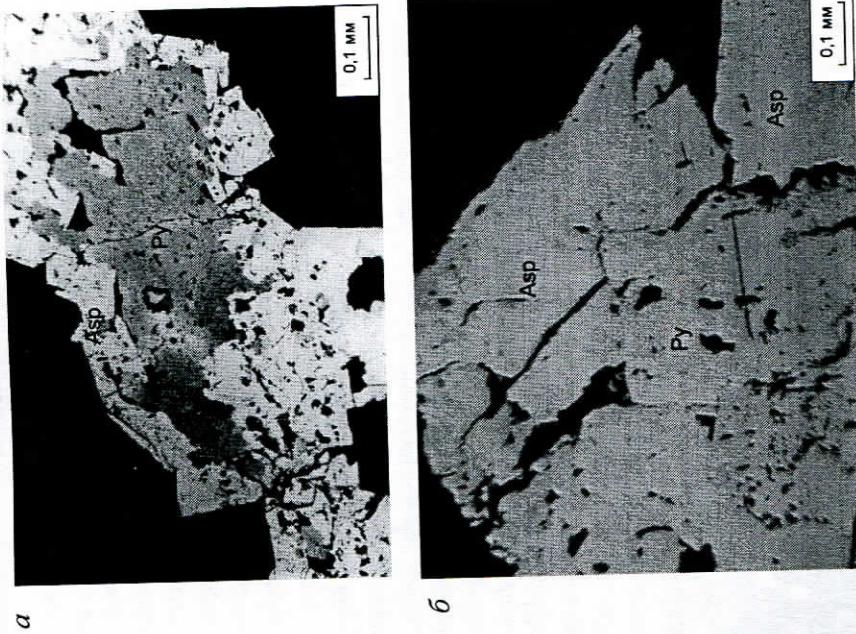


Рис. 15. Последовательное замещение пирита арсенопиритом в осадочных породах месторождений Наталкинское (а) (светотравление) и Дегдекан (б)

Морфология арсенопирита золото-кварцевых месторождений характеризуется изометрическими, уплощенными или удлиненно-призматическими кристаллами, а также их агрегатами (рис. 16). Состав арсенопирита изменяется в широких пределах – 25,8–34,2 ат.-%. Для выборок, ограниченных отдельными месторождениями, типичны невысокие значения дисперсий, редко превышающие единицу, а также небольшая разница между максимальным и минимальным содержанием мышьяка. Единичные анализы состава арсенопирита характеризуются весьма низкими содержаниями мышьяка, аналогичными составу арсенопирита олово-серебряной минерализации (см. ниже). Такой состав может быть обусловлен техническими причинами, например, захватом микровключенияй пиритина при анализе. В то же время, в соответствии с минералогическими данными, на многих золото-кварцевых объектах (Наталкинское, Школьное) гидротермальный процесс завершается формированием сульфосольно-антимонитовых с серебром ассоциаций, которые могут интерпретироваться как фрагменты самоностоятельной более поздней минерализации. Составы арсенопирита на различных золото-кварцевых месторождениях приведены на гистограммах (рис. 17).

Были проведены специальные исследования по выявлению предполагаемой скрытой геохимической зональности (зональности в распределении арсенопи-

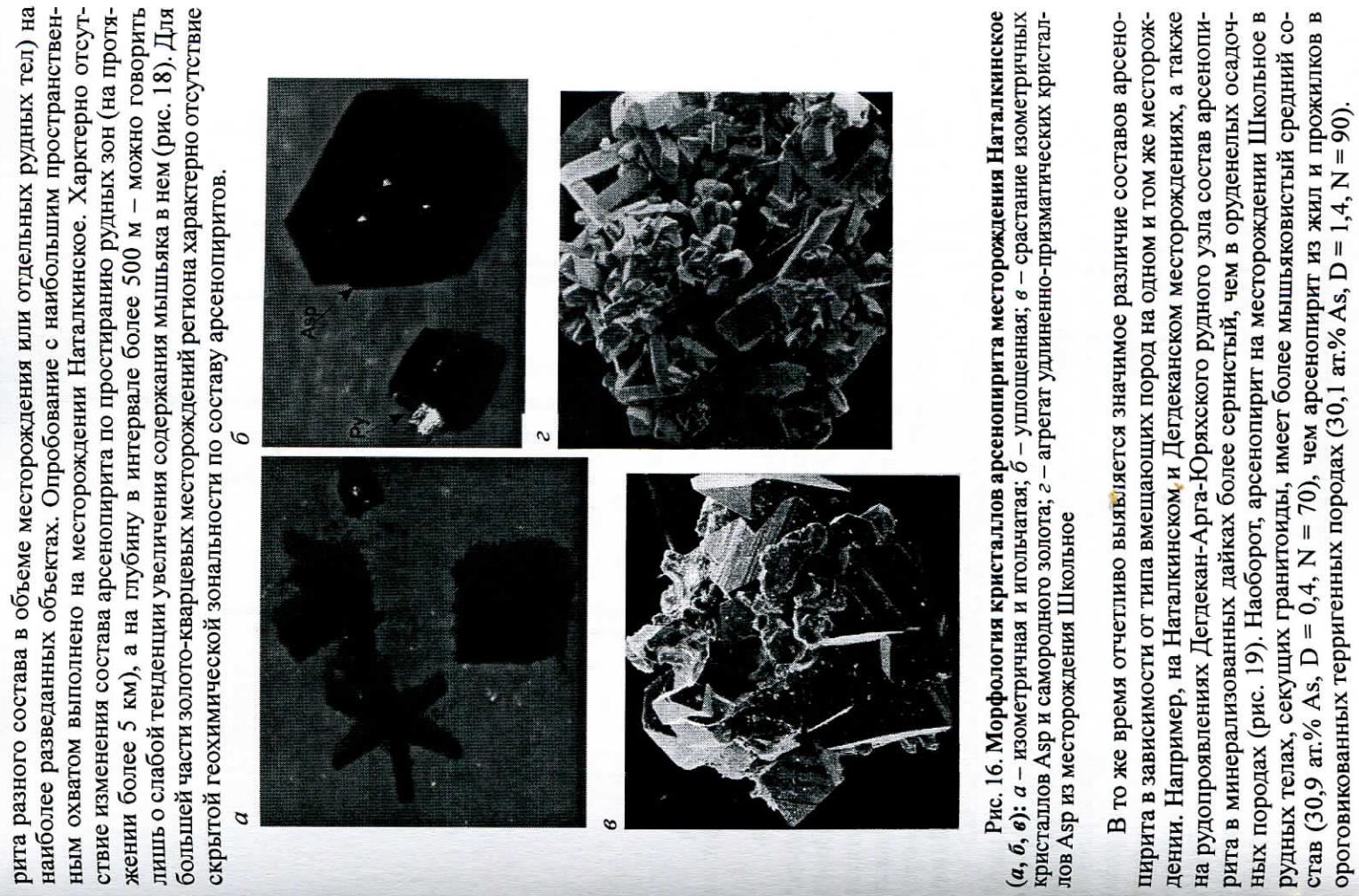


Рис. 16. Морфология кристаллов арсенопирита месторождения Наталкинское (а, б, в): а – изометрическая и игольчатая; б – уплощенная; в – агрегат удлиненно-призматических кристаллов Asp и самородного золота; г – агрегат Asp из месторождения Школьное

В то же время отчетливо выявляется значимое различие составов арсенопирита в зависимости от типа вмещающих пород на одном и том же месторождении. Например, на Наталкинском и Дегдеканском месторождениях, а также на рудопроявлениях Дегдекан-Арга-Юряхского рудного узла состав арсенопирита в минерализованных дайках более сернистый, чем в оруденелых осадочных породах (рис. 19). Наоборот, арсенопирит на месторождении Школьное в рудных телах, секущих гранитоиды, имеет более мышьяковистый средний состав (30,9 ат.% As, D = 0,4, N = 70), чем арсенопирит из жил и прожилков в ороговикованных терригенных породах (30,1 ат.% As, D = 1,4, N = 90).

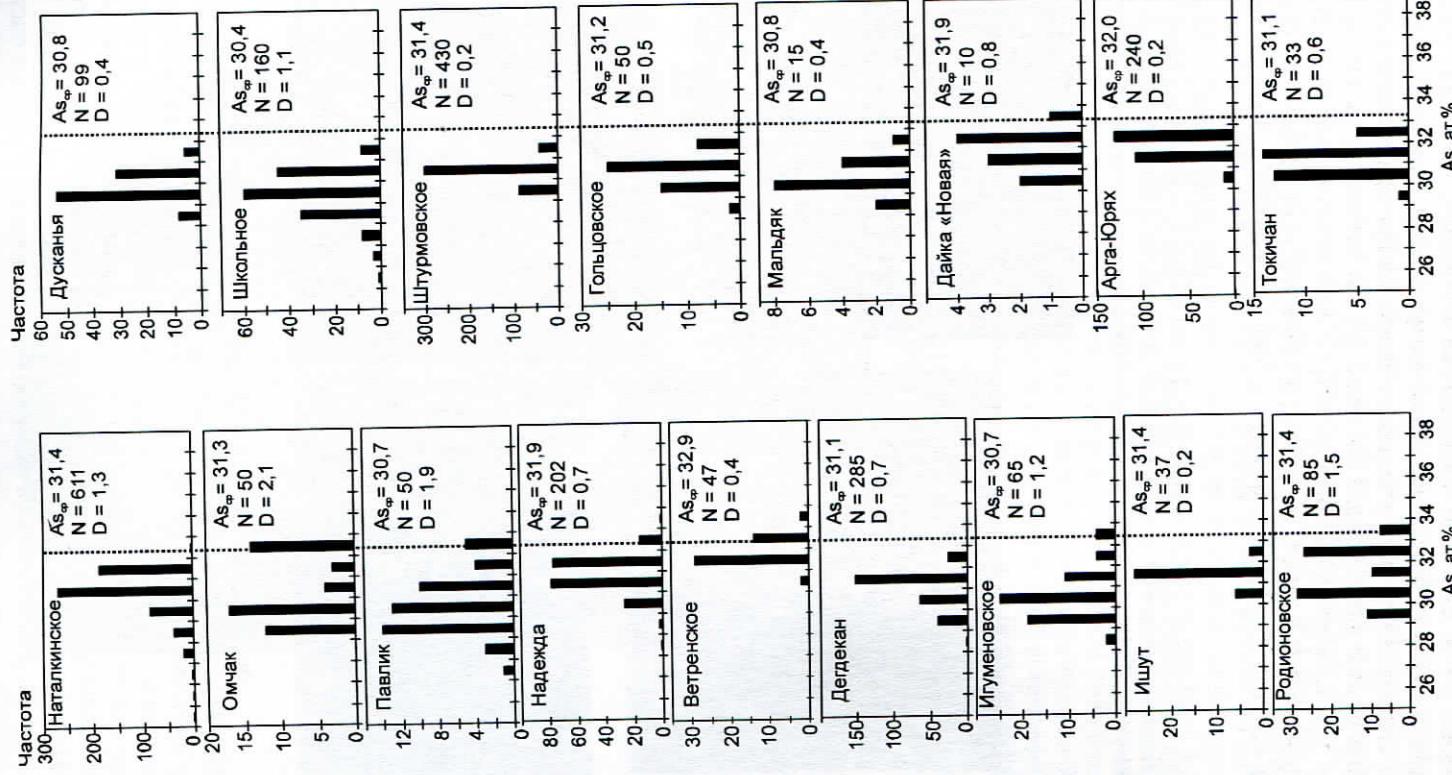


Рис. 17. Состав арсенопирита золото-кварцевых месторождений

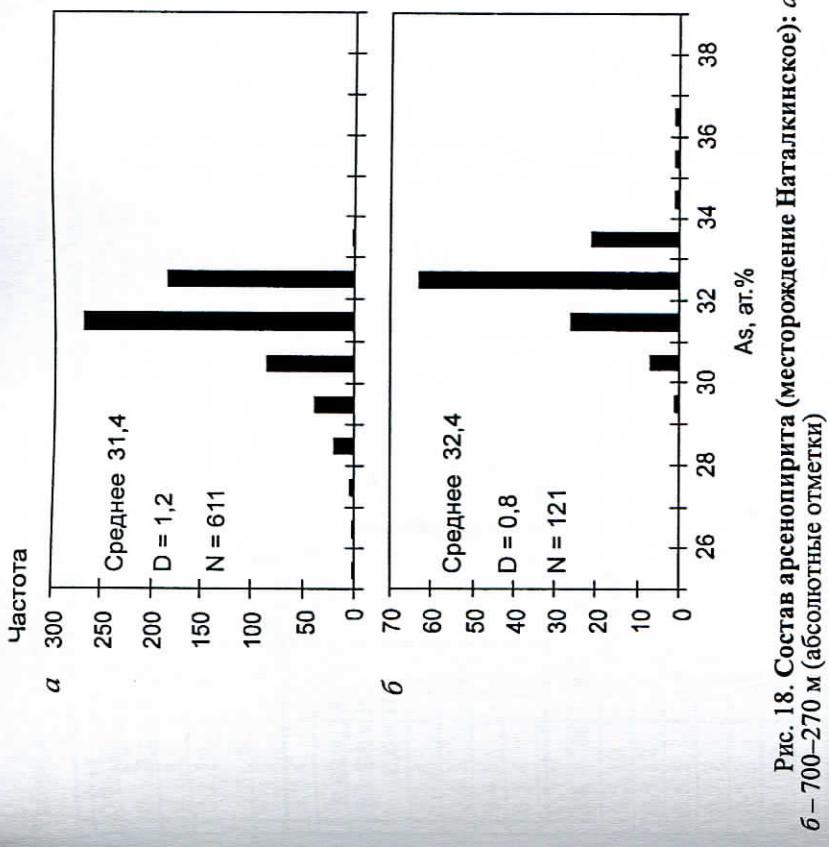


Рис. 18. Состав арсенопирита (месторождение Наталкинское): а – 850–600 м; б – 700–270 м (абсолютные отметки)

В целом арсенопирит золото-кварцевой минерализации содержит незначительное количество элементов-примесей (доли процента) и характеризуется преобладанием Ni над Co и Au над Ag. Соотношение Au/Ag, как правило, соответствует пробности золота на объекте, что свидетельствует о вхождении золота в арсенопирит в самородной форме в виде микровключений. В качестве примера приведено содержание элементов-примесей в арсенопирите месторождения Наталкинское (табл. 8).

Согласно экспериментальным данным [Кларк, 1966; Kretschmar, Scott 1976; Козлов и др., 1986], ассоциация арсенопирит + пирит устойчива в температурном интервале от 491 до 200°C. Температуры, оцененные по реальным составам арсенопирита на разных месторождениях [Ворошин, 1988; Ворошин и др., 1989; Гамянин, 1991; Тюкова, 1989], соответствуют практически всему этому интервалу. Так как наряду с арсенопиритом, парагенетичным пириту, широко распространены индивидуальный арсенопирит (не попадающий на линию равновесия Py-Asp диаграммы состав – температура по бинарному сечению FeS<sub>2</sub>–FeAsS системы Fe – As – S [Козлов и др., 1986]), то усредненные данные по составу арсенопирита некорректно использовать для оценки температуры его образования. Данные по максимальным температурам гомогенизации флюидных включений из вмещающего арсенопирита кварца [Шило и др., 1988] ограничивают этот интервал температурами 350–390°C.

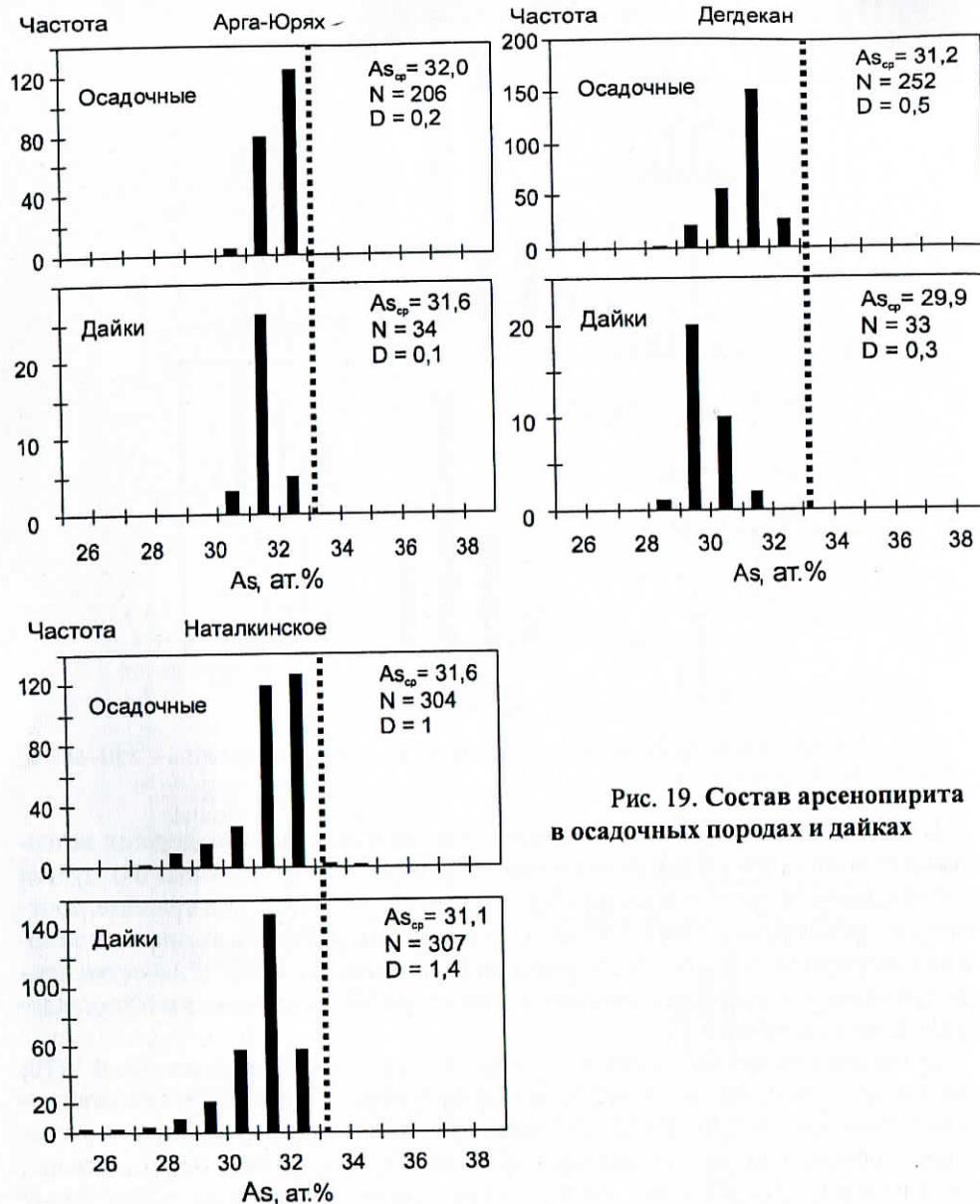


Рис. 19. Состав арсенопирита в осадочных породах и дайках

Ассоциация сфалерит + халькопирит + галенит + самородное золото присутствует на всех золото-кварцевых месторождениях региона, но в количественном отношении ее роль незначительна. Сульфиды полиметаллов отчетливо более поздние по отношению к арсенопириту и пириту. Халькопирит обычно образует эмульсионную вкрапленность в сфалерите. Минералы этой ассоциации замещаются свинцово-сурьмяными сульфосолями и антимонитом.

Таблица 8. Содержания элементов-примесей в арсенопирите из руд месторождения Наталкинское (по данным атомно-абсорбционного анализа,  $\text{п} \cdot 10^{-4}\%$ )

Образец	Au	Ag	$1000 \cdot \text{Au}/(\text{Au}+\text{Ag})$	Ni	Co	Ni/Co	Горизонт, тип руды
10.1.2	174,7	0	1000	280	120	2,3	Брекчия
10.1.3	224,3	13,5	943	470	0		Зона прожилкования
10.2.1	8,5	4,3	664	90	150	0,6	750, измененная осадочная порода
10.2.3	120,0	0	1000	120	40	3,0	То же
10.2.4	21,3	4,9	813	240	0		650
10.3.1	146,9	54,0	731	210	34	6,2	Брекчия
10.3.5	5,1	2,3	689	100	36	2,8	650, измененная осадочная порода
10.3.6	11,7	4,4	727	740	22	33,6	650, дайка
10.4.3	22,8	10,3	689	110	33	3,3	650, брекчия
10.4.6	32,5	14,4	693	190	130	1,5	То же
10.5.4	23,8	11,6	672	180	11	16,4	700, брекчия
10.5.6	7,8	3,7	678	200	0		650, брекчия
10.5.9	109,6	36,5	750	150	46	3,3	То же
10.5.10	17,5	18,5	486	160	0		650, кварцевая жила
10.5.12	19,9	13,9	589	230	0		650, зона прожилкования
10.6.5	198,9	87,2	695	170	34	5,0	715, кварцевая жила
10.7.2	16,3	6,1	728	280	15	18,7	750, брекчия
10.7.3	18,3	6,3	744	100	38	2,6	760, брекчия
10.11.2	77,8	29,6	724	120	12	10,0	700, брекчия
10.13.1	26,2	10,9	706	150	88	1,7	700, кварцевая жила
10.14.1	8,6	6,1	585	210	120	1,8	750, зона прожилкования
10.15.3	418,2	242,7	633	190	0		650, кварцевая жила
10.19.1	26,6	16,3	620	300	130	2,3	650, зона прожилкования
10.21.1	74,1	32,9	693	200	90	2,2	650, брекчия
10.22.1	20,5	7,7	727	110	110	1,0	То же
10.23.1	65,8	25,2	723	200	44	4,6	→→
10.28.1	62,9	14,6	812	170	73	2,3	835, зона прожилкования
10.28.2	95,6	38,9	711	130	93	1,4	885, измененная осадочная порода
10.29.3	20,1	6	770	220	200	1,1	835, зона прожилкования
10.30.1	15,8	4,5	778	150	0		Зона прожилкования
Наталка, карьер	6,9	2,4	742	120	0		Измененная осадочная порода
Павлик Ш-5	2,7	2,2	551	80	0		Зона прожилкования
Павлик Ш-6	2,4	2,1	533	100	55	1,8	То же

Примечание. Примесь висмута не установлена; в единичных образцах встречается примесь кадмия и сурьмы. Анализ выполнен на спектрофотометре «Perkin Elmer», ИГиГ СО АН СССР, аналитик В. Г. Цимбалист.

Люгер B архе – определение из минерала открытым способом с помощью температуры плавления [Omoto, Pan, 1982]:  $T_1 = (0,85 \pm 0,03) \cdot 10^3 (Sph - Ga)^{1/2}$ ;  $T_2 = (0,55 \pm 0,04) \cdot 10^3 (Py - Ga)^{1/2}$ ,  $K, T_3 = (1,01 \pm 0,04) \cdot 10^3 (Py - Ga)^{1/2}$ ,  $K$ . Температура плавления минерала  $B_{34}S$  в зависимости от температуры плавления минерала  $Sph$ .

№ п/п	Наименование	Минералы	Температура плавления	Параметры	Минералы	Температура плавления	Параметры
168/III-84	Мицелобаке (тибадепеке пирита)	Капюшаро-крапулеба	300-300	-	Капюшаро-крапулеба	300-300	-
160/4-B-85	Родонит	Крапулеба кинта	-2,6	-1,7	Крапулеба кинта	-2,6	-1,7
1195/B-85	Хардикинское	Крапулеба кинта	-3,6	-3,7	Крапулеба кинта	-3,6	-3,7
B-2662	Лереках	TO кг	-	-	TO кг	-	-
1751/B-85	Лереках	Капюшаро-крапулеба	-3,8	-7,4	Капюшаро-крапулеба	-3,8	-7,4
1788/B-85	Лереках	TO кг	-	-	TO кг	-	-
О6пзел	Метапокварциты	Input	mineral	Input	Апеллонит	Chalcopyrite	T, °C T <sub>2</sub> , °C T <sub>3</sub> , °C
11.12.24	Мицелобаке (тибадепеке пирита)	TO кг	-3	-3,2	TO кг	-3	-3,2
							*
							409

Input –カフェイン Input – лайнерт

Mineral –カフェイン Mineral – лайнерт  
Tаблица 9. Минералистическая классификация кристаллических форм и температура плавления

В большинстве случаев состав сфалерита свидетельствует о невозможности его образования в равновесии с арсенопиритом или парагенезисами. Теоретически равновесным с арсенопиритом может быть только высокожелезистый сфалерит [Скотт, 1984], который в золото-кварцевых месторождениях встречается редко. Низкое содержание троилитовой составляющей в сфалерите ( $Fe/S < 12\%$ ) отражает тенденцию к увеличению окисленности растворов по сравнению с условиями образования арсенопирит-пиритового парагенезиса.

Оценка температурных условий образования ассоциации сфалерит + галенит + пирит выполнена по изотопным составам серы в этих минералах (табл. 9). Рассчитанные температуры образования парагенезиса галенит – сфалерит колеблются в интервале 174–401°C. Самые низкие значения получены для месторождения Дегдекан (174 и 202°C) и рудопроявления Восток (174°C) в Дегдекан-Арга-Юряхском рудном узле. Более высокие температуры, полученные для рудопроявления Ковбой (265°C, Дегдекан-Арга-Юряхский рудный узел) и Ишут (401°C, Пионерский рудный узел), отражают температуру регенерации растворенных при метаморфизме галенита и сфалерита. На этих объектах и вмещающие породы, и руды были подвернуты kontaktовому метаморфизму.

Самородное золото в данном типе оруднения ассоциирует со всеми сульфидными минералами: на одних объектах преимущественно с арсенопиритом и пиритом, на других – с сульфидами цветных металлов, блеклыми рудами и свинцово-сульфидными сульфосолями (рис. 20). Размеры и формы выделений золота разнообразны: от субмикроскопического золота в ранних сульфидах (арсенопирите, пирите) до крупных интерстициальных обособлений или кристаллов в пустотах кварцевых жил. Отмечается также срастания самородного золота с альбитом, слюдами и карбонатами. Эмптически установлено обогащение золотом кварца вблизи обломков вмещающих пород и призальбандовых частей жил. Пробность золота на месторождениях, не претерпевших более поздних преобразований, изменяется в пределах 200 ед. (промилле). Так, например, по данным Н. Е. Саввы [1986], пробность самородного золота варьирует на месторождениях Светлое от 800 до 950%, Омчакское – от 700 до 900, Павлик – от 600 до 800, Нагалкинское – от 600 до 900, Токичансое – от 800 до 950; на месторождении Дегдекан неметаморфизованное золото имеет пробность 750–850‰. Содержание элементов-примесей не превышает долей процента, и они представлены Cu, Fe, Pb, Sb, As. На месторождениях с совмещенными типами минерализации или метаморфизованными рудами (Игуменовское, Родионовское, Школьное, Утинское, Среднеканское и др.) пробность золота колеблется в широких пределах: от электрума (или кюстелита) до высокопробного золота.

Ассоциация блеклых руд с буронитом установлена на нескольких месторождениях (Нагалкинское, Школьное и некоторые другие). Блеклые руды относятся к тетраэдриту с содержаниями серебра от 1,8 до 22,3 мас.%. Отношение Ag/Cu существенно меняется в пределах образца. В меньшей степени изменчиво отношение Fe/Zn.

На отдельных месторождениях (Утинское, Штурмовское, Среднеканское, Школьное, Нагалкинское, Конгандыя, Мальдяк, Юлтер) выявлен сульфоантимонитовый парагенезис. Чаще всего встречаются булланжерит и джемсонит, реже – другие минеральные виды, например цинкенит [Савва, Прейс, 1990] и диафорт (образует структуры распада в галените на месторождении Родионовское).

Антимонит принадлежит к числу относительно редких минералов в месторождениях этого типа (Нагалкинское, Школьное, Бортовое). Характерно, что в непосредственном контакте с ним другие сульфидные минералы отсутствуют. Антимонит на золото-кварцевых месторождениях пространственно обособлен от более ранних сульфидов и самородного золота, причем концентрируется преимущественно в дайках кислого состава и гранитоидных штоках.

### Золото-редкометалльные месторождения ирудопоявления

Золото-редкометалльное оруднение, приуроченное к гранитоидам, включает молибденит, леллингит, арсенопирит, сульфоарсениды кобальта и никеля, пирротин, самородное золото, теллуриды и сульфотеллуриды висмута. Последовательность кристаллизации сульфидных минералов соответствует ряду: молибденит  $\rightarrow$  арсенопирит + леллингит ( $\pm$  пирротин  $\pm$  сульфоарсениды кобальта и никеля)  $\rightarrow$  сульфиды полиметаллов + самородное золото  $\rightarrow$  самородный висмут + самородное золото  $\rightarrow$  теллуриды и сульфотеллуриды висмута + самородное золото  $\rightarrow$  сульфиды висмута + самородное золото.

Молибденит – обычный минерал руд, его количество составляет доли процента. Локализован в виде чешуйчатых выделений в ранних кварцевожильных образований, которые зачастую пространственно обособлены от последующих ассоциаций [Гамянин и др., 2003].

Наиболее распространена ассоциация арсенопирит + леллингит. Подобно арсенопирит-пиритовой ассоциации на золото-кварцевых месторождениях, на большинстве объектов золото-редкометалльного типа (Негчен-Хая, Увалный, Чалбыканские штоки) арсенопирит с леллингитом преобладают над всеми остальными сульфидами. Для них характерны гипидиоморфные и желваковые агрегатные скопления, а также отдельные идиоморфные кристаллы. Размер вкрапленности арсенопирита и леллингита в большинстве случаев не превышает 5–8 мм, количество – 5–10% от объема руд. На месторождении Чепак сульфоарсениды образуют крупные гнезда (3–5 см) и достигают 30–40% объема руды. Отдельные кристаллы арсенопирита имеют уплощенную (в гранатах) и изометрическую форму (роговики и кварцевые жилы) с ромбическим сечением. Обычно леллингит образует удлиненные овальные включения в кристаллах арсенопирита, т. е. леллингит кристаллизовался, как правило, раньше арсенопирита, а впоследствии корродируется и замещается последним (рис. 21).

Арсенопирит чаще всего количественно преобладает над леллингитом. Реже арсенопирит образует контактные срастания с пирротином или содержит его в виде овальных микровключенияй. Относительное количество пирротина в жилах не превышает десятых долей процента от общего объема арсенопирита и леллингита и может существенно увеличиваться в околожильных зонах, если вмещающими являются метаморфизованные терригенные породы, содержащие первичный пирит. Иногда в золото-редкометалльной минерализации наблюдается совместное нахождение арсенопирита и пирита, как, например, на рудопоявлении Мираж. Однако в этом случае пирит имеет признаки более позднего происхождения и его формирование можно интерпретировать как ретроградное замещение пирротина.

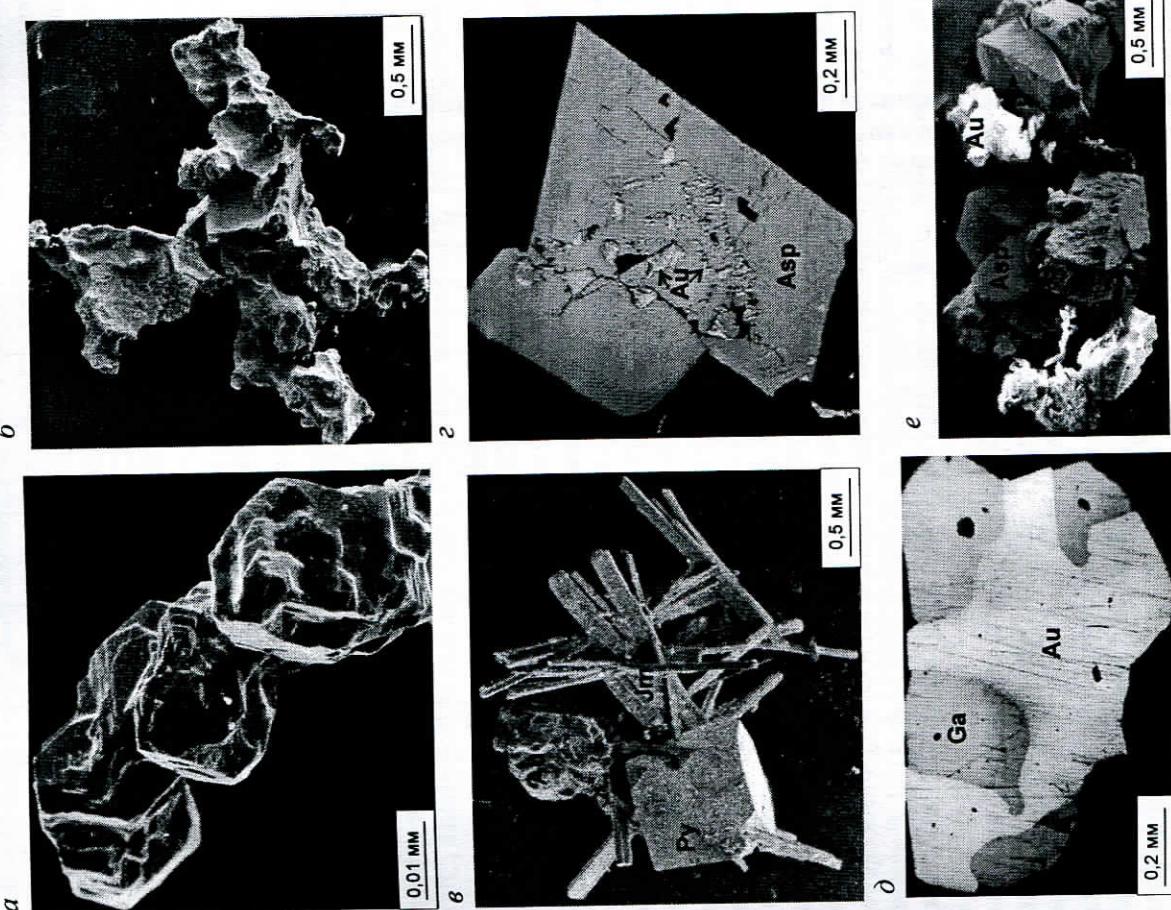


Рис. 20. Примеры морфологии самородного золота и его срастаний с другими минералами: *a* – идиоморфные кристаллы (Игуменовское); *b* – контактные срастания с пирротином (Школьное); *c* – самородное золото цементирует джемсонит (Школьное); *d* – включение самородного золота в центре кристалла арсенопирита (Нагалкинское); *e* – срастание самородного золота с галенитом (Нагалкинское), идиоморфовые агрегаты идиоморфных кристаллов арсенопирита (Павлик)

Сульфосоли серебра – миаргирит и андорит – в виде единичных находок встречаются на месторождении Школьное. Пиритогрит установлен на месторождении Дорожное [Альшевский, 1991], где он образует срастания с галенитом и, возможно, возник при распаде твердого раствора в процессе охлаждения.

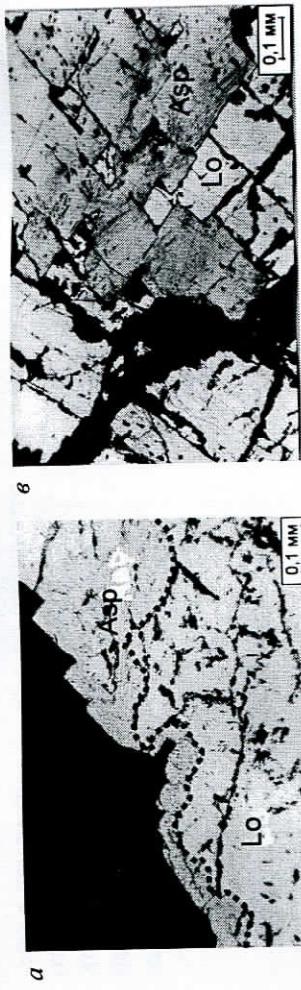


Рис. 21. Последовательность образования минералов ассоциации арсенопирит + леллингит: *a*, *b* – более раннее образование леллингита (Неген-Хая); *в* – близкоодновременная кристаллизация леллингита и арсенопирита (Увальный)

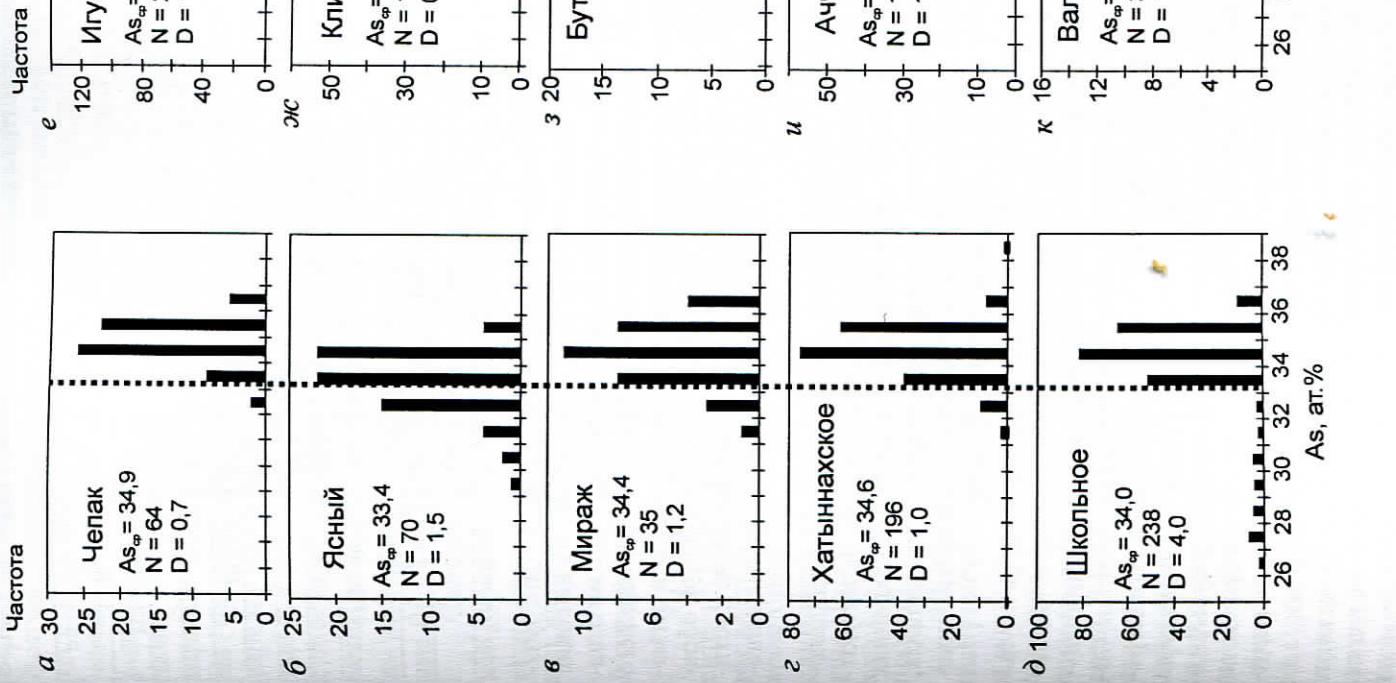
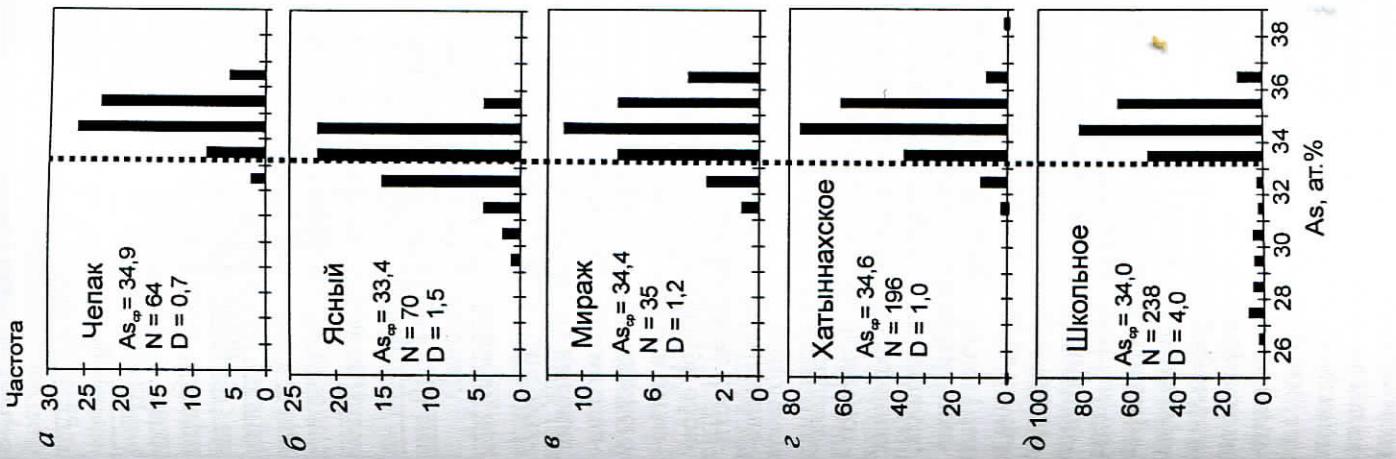


Рис. 22. Состав арсенопирита золото-редкометалльных (*a* – жк) и касситерит-кварцевых месторождений (*ж* – *к*)

Иключение из этого правила представляет четырехфазная ассоциация арсенопирита, леллингита, пирротина и пирита в районе месторождения Игуменовское [Люкова, Ворощин, 2004]. Условия ее локализации специфичны. Кварцевые жилы, содержащие эту ассоциацию, локализованы в зоне ороговиковых осадочных пород. Жилы сложены однородным кристаллически-зернистым кварцем с обломками роговиков. Кварц содержит большое количество сульфидных включений. Сульфидные агрегаты локализованы в кварце вокруг обломков роговиков. Агрегаты сульфидов часто имеют ромбическое сечение в плоскости полированных шлифов. В то же время под микроскопом они представляют собой сложные срастания леллингита и пирита, между которыми иногда локализуется зона арсенопирита (см. рис. 6). Пирротин также в ряде случаев присутствует в этой ассоциации и замещен мельниковит-пиритом.

Состав арсенопирита золото-редкометалльной минерализации изменяется в диапазоне от 29,0 до 36,9 ат.-% As (среднее содержание 34,4 ат.-% As, D = 2,2, N = 789). Изменение состава арсенопирита на разных месторождениях отражено на гистограммах (рис. 22а–жк). Так же как и на золото-кварцевых месторождениях не выявлено зонального изменения состава арсенопирита в пределах отдельных объектов, хотя диапазон разведенности золото-редкометалльных месторождений существенно меньше (сотни метров по простирианию). Для арсенопирита характерны постоянная примесь висмута, высокие концентрации кобальта над никелем и невысокие концентрации золота и серебра в соотношениях, не эквивалентных пробности встречающегося самородного золота (табл. 10).

Таблица 10. Концентрация элементов-примесей в арсенопирите редкометалльного комплекса Пионерского рудного узла (атомно-абсорбционный анализ)

Образец	$\text{Au} \cdot 10^{-4}$	$\text{Ag} \cdot 10^{-4}$	$1000 \cdot \text{Au}/(\text{Au}+\text{Ag})$	$\text{Ni} \cdot 10^{-4}$	$\text{Co} \cdot 10^{-4}$	$\text{Ni/Co}$	$\text{Bi}$	Вмещающие породы
39/В-84	15,4	4,3	782	10	230	0,0	1400	Гранитоиды
333/В-84	6,8	0,92	881	380	1600	0,2	100	То же
180/III-84	0,07	0,55	113	50	110	0,5	120	»—
13,16,9	127	310	291	180	1500	0,1	130	Роговики
195/III-84	21	6,3	769	25	990	0,0	110	То же
105/III-84	16,2	30	351	70	240	0,3	150	»—
106/В-84	2,3	0,15	939	55	66	0,8	100	»—
207/III-84	0,3	3,5	79	160	520	0,3	71	Осадочные породы
110/III-84	1,4	25	53	65	940	0,1	30	То же
111/III-84	58	48	547	67	490	0,1	40	»—

Поскольку вмещающие породы для этого типа минерализации – интрузивные гранитоидов либо оклонингтунзивные зоны, то можно предполагать высокие начальные температуры рудовмещающих сред. Вероятнее всего, первыми отлагались пирротин и леллингит, имеющие более высокие температуры верхнего предела устойчивости. Именно эти минералы чаще всего встречаются в пегматоидных образованиях и как акцессорные – в гранитоидах. Температура образования арсенопирит-леллингитовой ассоциации в кварцевых жилах не достигает верхнего предела ее устойчивости и, по данным изучения флюидных включений в кварце, составляет 380–420°C.

Сульфоарсениды кобальта и никеля типичны для золото-кварцевого, но кристаллизующегося они в основном позже арсенопирита. Кроме известных на месторождениях Верхне-Кольмского региона кобальтина, герсдорфита, глаукодата и дананита, на аналогичных объектах сопредельной Восточной Якутии установлены никелин, раммельсбергит, Co-Ni-леллингит [Гамянин, Лыхина, 2000].

Сульфиды полиметаллов (Cu, Zn, Pb), теллуриды, сульфотеллуриды и сульфиды висмута, по минерографическим наблюдениям, являются более поздними по отношению к ассоциациям арсенопирита. Отметим, что ассоциация сульфидов полиметаллов редко встречается в золото-редкометалльных объектах. Состав сульфидов обычно высокожелезистый (до 24% FeS). В халькопирите встречаются звездчатые выделения сфалерита, галенит иногда содержит структуры распада сульфосолей серебра и висмута. Температуры образования полисульфидной ассоциации, рассчитанные по изотопным отношениям серы в минералах на месторождении Игуменовское, составляют 330–409°C (см. табл. 9), что незначительно ниже оценок температур формирования ассоциаций арсенопирита.

Теллуриды, сульфотеллуриды и сульфиды висмута в разных количественных соотношениях наблюдаются на всех золото-редкометалльных объектах. Среди них установлены самородный висмут (иногда с примесью сурьмы до 3 мас.%), мальдонит, висмутин, эжозит А, жозеит В, хедлейит, икунолит, хорбетсит, ширмерит, ингодит, тетрадимит и более редкие минералы. Например, на месторождении Игуменовское установлен минерал с общей формулой

$\text{Bi}_3\text{AuS}_4$ , а в рудах проявления Малтанские штоки – свинцово-висмутовые сульфосоли, содержащие сурьму до 12 мас.-% и серебро до 2 мас.-%. Микроскопические наблюдения показали, что от ранних минералов к поздним идет увеличение в их составе доли теллура и серы: раньше всех кристаллизовался самородный висмут с мальдонитом, которые последовательно сменяются теллуридами, сульфотеллуридами и сульфидами висмута. Каплевидная морфология вкрапленности самородного висмута в сочетании с его физическими свойствами (температура плавления 273°C), а также ряд парагенезисов висмутовых минералов (например, самородный висмут + хедлейит) позволяют считать областью отложения висмутовых минералов температуры около 273°C. Отметим, что существует противоположная точка зрения на последовательность кристаллизации минералов висмута: висмутин → сульфотеллуриды висмута → теллуруды висмута → самородный висмут, которая обусловлена диаграммами плавления Bi – Te – S фаз [Рихтер, 1967; Гамянин, 1991].

Самородное золото в золото-редкометалльной минерализации имеет сквозной характер отложения. Широкий диапазон его кристаллизации подтверждается значительной вариацией пробности, которая даже в отдельных зернах может колебаться от 450 до 1000 %.

#### *Месторождения ирудопроявления олова, молибдена и серебра*

Касситерит-кварцевое оруденение представлено кварц-полевошпат-касситеритовыми жилами и прожилками и более поздними сульфидно-кварцевыми ассоциациями, в которых рудные минералы представлены молибденитом, арсенопиритом (часто с леллингитом), а также теллуридами и сульфотеллуридами висмута, сфалеритом, халькопиритом, станинном, пирротином и галенитом. По составу сульфидных ассоциаций и последовательно их кристаллизации касситерит-кварцевое оруденение имеет много общего с золото-редкометалльной минерализацией.

Арсенопирит относится к числу ранних сульфидов и образует идиоморфные уплощенные кристаллы размером до 1 см и их рассеянную вкрапленность и скопления до 3–5 см в жилах и прожилках, а также в окколоильно измененных вмещающих породах. В роговиках для арсенопирита более характерна рассеянная вкрапленность, где его количество может достигать 15% от объема породы. В жильных образованиях и метасоматитах имеются участки, на 50–70% насыщенные арсенопиритом. В полированных шлифах светотравлением в арсенопирите выявляются тонкозональная и блоковая внутренние структуры. В жилах, где имеется более поздняя полиметаллическая ассоциация, этот минерал зачастую сильно катаклизирован. Арсенопирит касситерит-кварцевой минерализации, подобно золото-редкометалльной, содержит удлиненные включения леллингита. Количество леллингита в образцах меняется от единичных зерен до 10–20%. Аналогично золото-редкометалльным образованиям в арсенопирите около кристаллов леллингита имеются включения теллур-висмутовых фаз. Иногда в арсенопирите встречаются овальные мелкие (0,05 мм) включения пирротина. Состав арсенопирита касситерит-кварцевой минерализации определен на рис. 22 (3 – к). Колебания состава находятся в диапазоне 31,5–36,8 ат.%, дисперсия на всех объектах превышает единицу.

Почти на всех кассiterит-кварцевых объектах (Бутуычаг, Ачча, Харанское, Верхне-Хатынхауское) установлена микроскопическая вкрапленность низкокрбного самородного золота, локализованная как в кварце, так и в арсенопирите в срастании с висмутовыми минералами.

На месторождении Бутуычаг, кроме кассiterит-кварцевого оруденения, распространены сульфидно-настуранные жилы и прожилки. Арсенопирит в них образует идиоморфные кристаллы и их скопления (до 10–20% от объема пород) размером до 1,5 см, сконцентрированные в зонах интенсивной хлоритизации гранитоидов, а также в брекчиях и жилах халцедоновидного кварца. Арсенопирит чаще всего индивидуальный. В некоторых случаях он ассоциирует с пиритом и (или) марказитом, иногда цементируется агрегатом пирротина. Состав этого арсенопирита смещен в сернистую область – 29,8–32,1 ат.% As. Но поскольку сульфидно-настуранные минерализации пространственно совмещены с кассiterит-кварцевой, в образцах присутствует арсенопирит и более мышьяковистого состава (34,6–35,4 ат.% As) (см. рис. 223).

*Кассiterит-силикатно-сульфидные и олово-полиметаллические* руды сложены кассiterитом, пиритом, пирротином, халькопиритом, галенитом, сфалеритом, марказитом, арсенопиритом. Они детально охарактеризованы в работе А. А. Пляшкевич [2002]. Отметим, что минерологический состав в различных объектах может существенно различаться. Так, в жилах из слабометаморфизованных терригенных пород в сульфидных ассоциациях присутствуют олово-серебряные фазы, а в субвулканических телах (рудопроявления Тигрец-Индустрия, Харанское) арсенопирит содержит включения самородного висмута и отмечается ранний кассiterит. Часто в полиметаллических ассоциациях отмечается существенное количество пирротина, а пирит цементирует катализированный арсенопирит.

Арсенопирит в этих типах минерализации образует крупные гипидиоморфные нозернистые агрегаты (до 3 см) в прожилках, в брекчиях, самостоятельные желваки и прожилки, а также мелкую обильную вкрапленность (до 30–40%) в метасоматитах (рудопроявление Тигрец-Индустрия) и рассеянную вкрапленность в роговиках (Пострел). В некоторых случаях крупные (2–3 см) обломки арсенопиритового агрегата сцеплены полисульфидным агрегатом (месторождение Урчанское). Под микроскопом арсенопирит на всех рудопроявлениях в значительной степени катализирован. С пиритом арсенопирит редко образует контактные сингенетичные срастания, обычно он цементируется пиритом, пирротином и халькопиритом. Пирит в ряде случаев, так же как и арсенопирит, в виде крупных (2–3 см) обломков цементируется полисульфидным агрегатом. На месторождении Харанское арсенопирит содержит мелкие включения пирротина и контактно срастается с пиритом, образуя сингенетичные агрегаты.

Состав арсенопирита кассiterит-силикатно-сульфидного и олово-полиметаллического типов оруденения отражен на гистограммах (рис. 23). Интервал колебания его состава 31,9–36,75 ат.% As. Арсенопирит рудопроявлений Тигрец-Индустрия, Гнилой, Пострел, Урчанское характеризуется менее мышьяковистым составом, чем арсенопирит рудопроявления Индустроля, Вопрос и месторождения Харанское. Средние значения содержания мышьяка в арсенопирите проявленияй лежат в интервале 32,3–34,6 ат.% As. Дисперсии средних значений не превышают 1 даже при не очень больших количествах анализов, около 30–40; исключение составляет рудопроявление Пострел, на котором, возможно, дополнительно проявленна эпимеральная стадия минерализации.

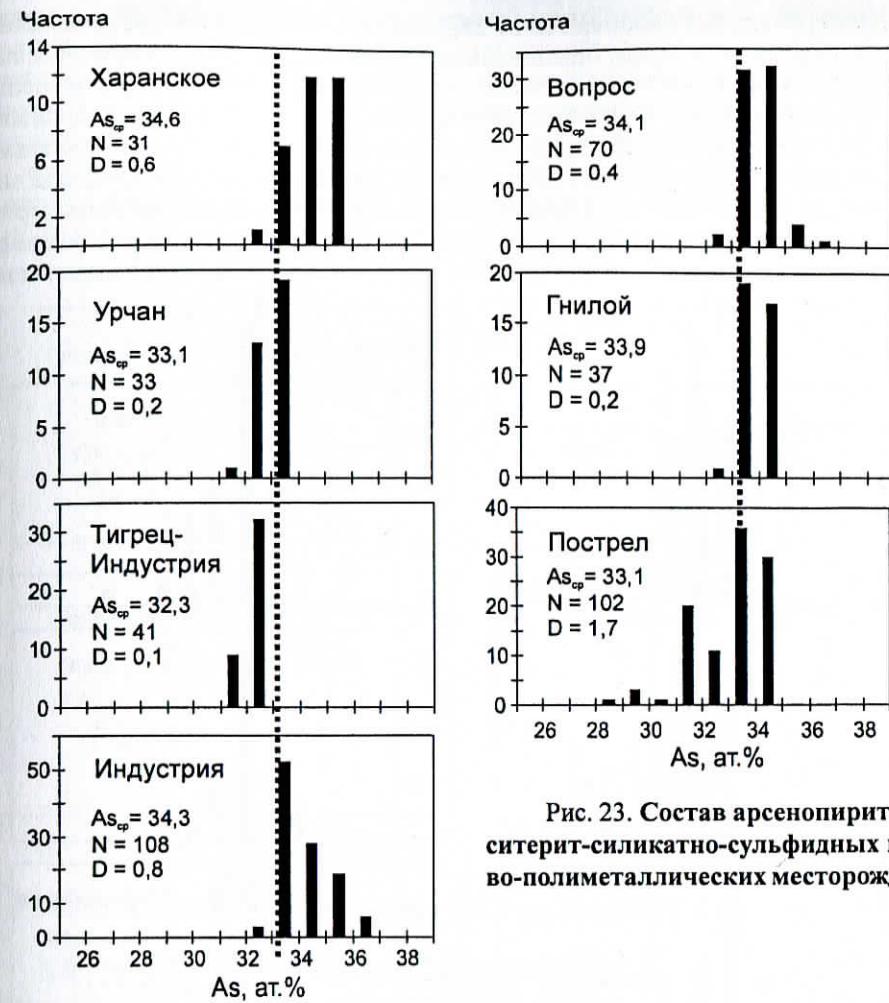


Рис. 23. Состав арсенопирита кассiterит-силикатно-сульфидных и олово-полиметаллических месторождений

*Серебро-полиметаллическая и серебро-кварцевая* минерализация имеет эпимеральный облик с крастикационным, каркасно-пластинчатым, брекчевым строением, часто с халцедоновидным кварцем и тонкой сульфидной вкрапленностью, представленной галенитом, сфалеритом, блеклыми рудами, кан菲尔литом, сульфосолями серебра, акантитом и самородным серебром, а также иногда электрумом и кюстелитом [Пляшкевич, 2002].

Наиболее ранним парагенезисом в этом типе минерализации является арсенопирит + пирит. Арсенопирит образует в большинстве случаев агрегаты идиоморфных кристаллов размером до 5–8 мм. Количество вкрапленности редко превышает 10–20%. Арсенопирит иногда содержит мелкие овальные включения пирротина (рудопроявление Обратный), но чаще пирротин-халькопиритовый агрегат цементирует кристаллы арсенопирита (рудопроявление Токичан), а пирротин здесь в свою очередь замещается марказитом и пиритом. На рудопроявлении Обратный кубические кристаллы пирита содержат включения идиоморфных кристаллов арсенопирита. Содержания мышьяка в арсенопирите из

этого рудопроявления изменяются от 28,4 до 36,6 ат.%, причем распределение состава арсенопирита имеет бимодальный характер (рис. 24). Содержания мышьяка в арсенопирите из всей выборки, включающей образцы рудопроявления и пунктов минерализации серебро-полиметаллического и серебро-кварцевого типа, изменяются от 26,8 до 35,3 ат.% (см. рис. 24), что практически совпадает с интервалом колебания содержаний As в арсенопирите золото-кварцевой минерализации (25,8–34,2), хотя средние значения этих выборок по Z-критерию (при уровне значимости 0,05  $Z_{\text{набл.}} = -8,12$ , а  $Z_{\text{кр.}} = 1,96$ ) различаются значительно.

Дисперсия составов арсенопирита этого типа минерализации в большинстве случаев превышает 1.

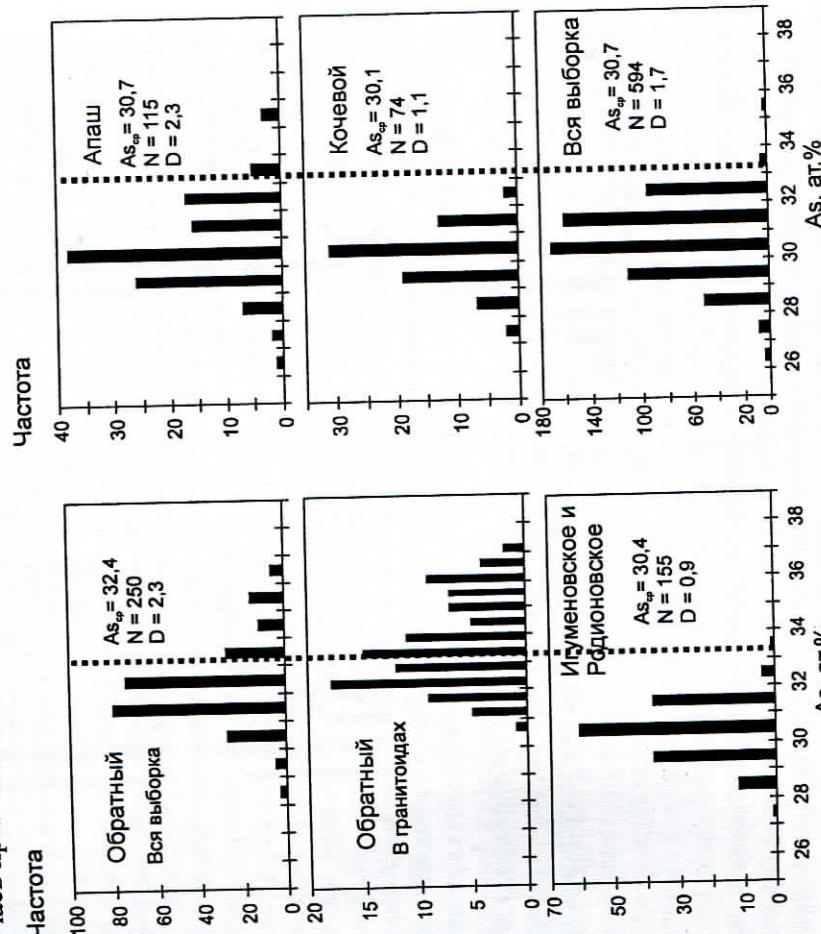


Рис. 24. Состав арсенопирита серебро-кварцевых и серебро-полиметаллических рудопроявлений

В молибденит-кварцевой (молибден-порфировой) минерализации преобладают пирит, арсенопирит и молибденит, реже встречаются пирротин, сфалерит, халькопирит, галенит, минералы висмута, касситерит, вольфрамит и шееллит. В более поздних секущих кварцевых жилах и прожилках на рудопроявлениях Болотный-Далекий распространены антимонит и свинцово-сурымяные сульфосоли. Арсенопирит приурочен к кварц-сульфидным жилам и прожилкам и слагает до 30–70% их массы.

Он образует идиоморфные удлиненные кристаллы размером до 1 см и их агрегаты, которые иногда (рудопроявление Танклист) полностью слагают про-

жилки мощностью до 5–8 см. На рудопроявлении Порфировый ширококо распределена мелкоизернистая (до 2 мм) вкрапленность арсенопирита в симметрично-зональных полевошпат-кварцевых жилах, приуроченная к зонам полевого шпата. Арсенопирит этого типа минерализации в интрузивных породах контактирует с пиритом, либо встречается индивидуально, а в роговиках к этой ассоциации присоединяется пирротин. Содержание мышьяка в арсенопирите молибденит-кварцевых рудопроявлений отражено на гистограммах (рис. 25).

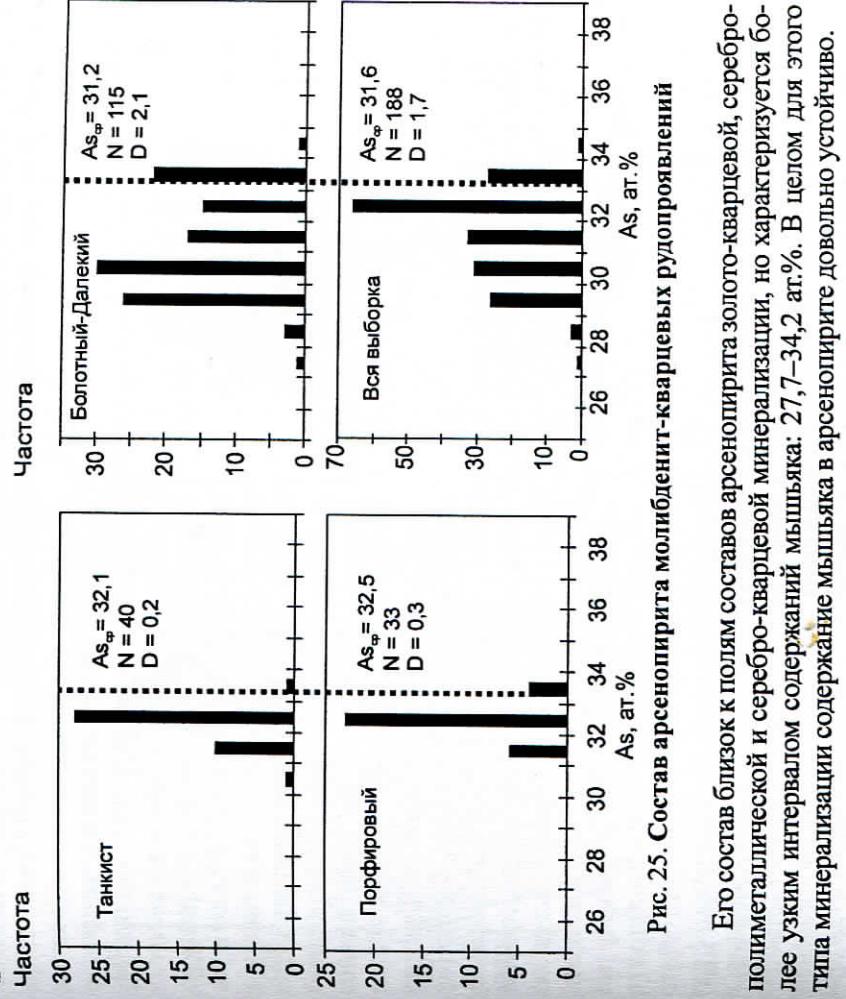


Рис. 25. Состав арсенопирита молибденит-кварцевых рудопроявлений  
Его состав близок к полям составов арсенопирита золото-кварцевой, серебро-полиметаллической и серебро-кварцевой минерализации, но характеризуется более узким интервалом содержаний мышьяка: 27,7–34,2 ат.%. В целом для этого типа минерализации содержание мышьяка в арсенопирите довольно устойчиво.

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ АССОЦИАЦИЙ И СОСТАВА АРСЕНОПИРИТА

### Сопоставление природных и экспериментальных данных

Полная выборка составов арсенопирита из всех типов минерализации в регионе характеризуется бимодальным распределением, что соответствует локализации этого минерала в двух главных ассоциациях:  $\text{Asp} + \text{Py} \pm \text{Ro}$  и  $\text{Asp} + \text{Lo} \pm \text{Po}$  (рис. 26a). Первое множество (1 на рис. 26a) объединяет арсенопирит золото-кварцевых, серебро-полиметаллических (серебро-кварцевых), молибде-

нит-кварцевых (молибден-порфиритов), олово-полиметаллических месторождений и рудопроявлений, а также арсенопирит постмагматических сульфидно-настурановых жил и прожилков. Второе множество (2 на рис. 26а) включает арсенопирит золото-редкометалльной, касситерит-кварцевой и, частично, каситерит-силикатно-сульфидной (олово-полиметаллической) минерализации. Эти два множества соответствуют двум ветвям фазовой диаграммы температура – состав в системе Fe – As – S по сечению пирит – леллингит, где одна ветвь – предельный по мышьяку арсенопирит, парагенетичный пириту (рис. 26б).

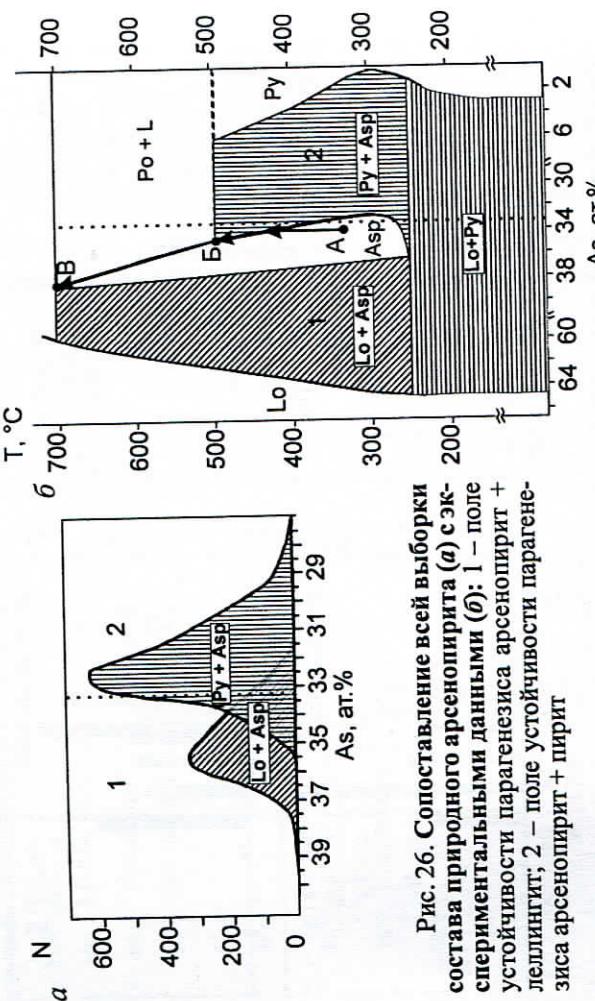


Рис. 26. Сопоставление всей выборки состава природного арсенопирита (а) с экспериментальными данными (б). 1 – поле устойчивости парагенезиса арсенопирит + леллингит; 2 – поле устойчивости парагенезиса арсенопирит + пирит

Для руд, в которых арсенопирит ассоциирует с пиритом, содержание мышьяка в арсенопирите довольно устойчиво и в основном характеризуется низкой дисперсий. В золото-кварцевых и олово-полиметаллических месторождениях арсенопирит имеет близкостехнометрический состав, а для олово-полиметаллической минерализации характерен наиболее мышьяковистый состав арсенопирита, ассоциирующего с пиритом. Более высокая дисперсия состава, превышающая 1, типична для арсенопирита эпимеральных серебро-полиметаллических и серебро-кварцевых жил и прожилков. Этим же рудопроявлениям, а также молибден-кварцевым или молибден-порфировым, локализованным в субвуликанических штоках, свойствен арсенопирит с высоким содержанием серы (рис. 27). Золото-редкометалльные и касситерит-кварцевые объекты характеризуются арсенопиритом с наибольшими содержаниями мышьяка из ассоциации с леллингитом (см. рис. 27).

На некоторых месторождениях, таких как Школьное, Игуменовское, в рудах присутствует арсенопирит, ассоциирующий как с пиритом, так и с леллингитом, что связано с пространственным совмещением нескольких типов разновременной минерализации или метаморфизма руд и более подробно будет рассмотрено ниже.

### Частота

Согласно метаморфогенной модели образования золото-кварцевой минерализации кристаллизация сульфидов в околоврудных породах, как правило, начинается с отложения пирита или его первичного осадочного генезиса (см. рис. 11, 12). Состав пирита из осадочных пород представлен в табл. 11. В околоврудных метасоматитах во всех случаях ореол арсенопиритизации заключен в ореол пиритизации. Этот факт, а также непосредственные взаимоотношения пирита и арсенопирита (см. рис. 15) свидетельствуют о том, что арсенопирит формируется в значительной степени за счет железа и серы ранее образованного пирита. В большинстве случаев ранний пирит кристаллизуется в более низкотемпературных условиях по сравнению с арсенопиритом. Особенно это касается осадочных пород, где пирит присутствует с самыми ранними стадиями литификации, а появление арсенопирита возможно только после достижения температуры нижнего предела его устойчивости (около 250°C, см. ранее). Так, в осадочных породах рудопроявления Гольцовское присутствуют линзовидные стяжения (конкремции) пирита, которые при приближении крудным зонам в различной степени замещаются арсенопиритом (вплоть до образования мономинеральных конкреций арсенопирита). В районе месторождения Дедекан в осадочных породах установлено замещение кубических кристаллов пирита, рассеянных по породе, агрегатами кристаллов арсенопирита (см. рис. 15). Такое же замещение типично для месторождения Нагалкинское [Гончаров и др., 2002]. Так как процесс полного замещения пирита арсенопиритом очень редок в природных условиях, а в количественном отношении арсенопирита по различным типам месторождений

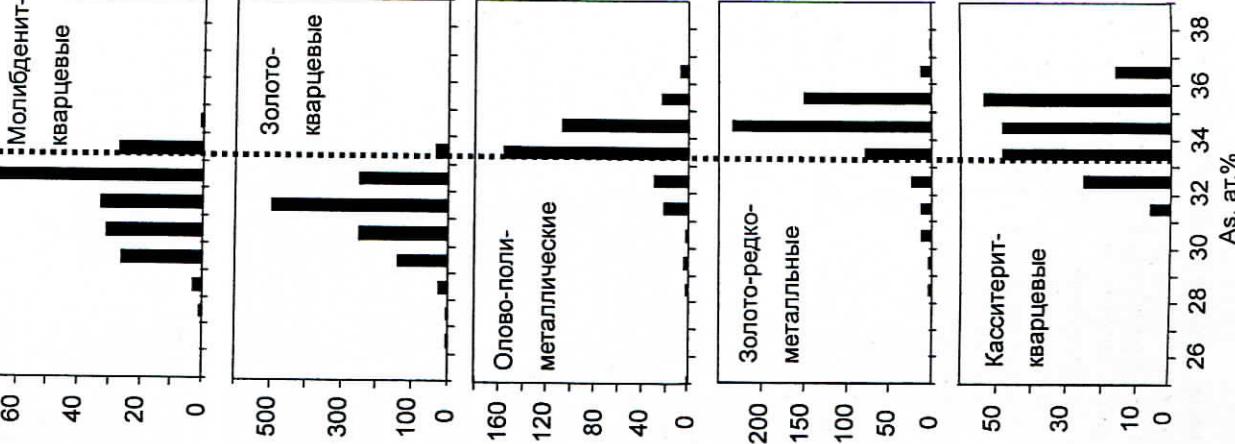


Рис. 27. Изменение состава арсенопирита по различным типам месторождений

пирит и пирит существенно доминируют над другими сульфидами, особенно во вмещающих породах, то во всех случаях можно говорить о существовании пирит-арсенопиритового буфера, который контролирует обстановку сульфидообразования. Арсенопирит целиком использует компоненты пирита, поэтому его химический состав будет полностью отражать условия равновесия с пиритом, и пограничные составы пирита и арсенопирита можно считать парагенетичными в строгом понимании этого термина.

Таблица 11. Состав пиритового концентратата из осадочных пород (химический анализ, мас.%)

Образец	S	As	Fe	Ni	Co	Zn	Cu	Pb
1595/В-85 (Арга-Юрях)	48,6	0,28	44,8	Сл.	0,1	0,01	Сл.	0,007
2379/В-86 (308-й км)	48,9	0,84	44,8	Сл.	0,04	0,008	0,002	0,006
304/Ш-85 (Арга-Юрях)	49,6	1,0	45,9	0,057	0,12	0,008	0,038	0,01
423/Ш-85 (Арга-Юрях)	49,8	0,66	47,6	0,08	0,034	0,034	0,09	0,012

Согласно экспериментальным данным [Кларк, 1966; Козлов и др., 1986], парагенезис арсенопирит + пирит устойчив от температуры 491°C до температур примерно 250°C. Температуры, оцененные по реальным составам арсенопирита, соответствуют почти всему этому ряду. Совершенно очевидно, что на гистограммы попали составы арсенопирита как с линии бинарного равновесия (Asp + Py), так и из поля индивидуального арсенопирита.

Состав арсенопирита золото-кварцевого оруденения характеризуется наименьшей дисперсией среди других типов минерализации. Этот факт обусловлен, по-видимому, постоянной забуферированностью арсенопирита пиритом в гидротермальной системе в процессе метаморфогенного замещения. В то же время имеются некоторые отличия состава арсенопирита в пределах золото-кварцевой минерализации. Более сернистый состав арсенопирита из даек золото-кварцевых месторождений может интерпретироваться как результат более кислой и менее восстановительной, чем в углеродистых сланцах, обстановкой формирования. Повышенное содержание мышьяка в арсенопирите из гранитоидов по сравнению с роговиками на месторождении Школьное может свидетельствовать об уменьшении содержания серы в составе растворов [Пальянова, Колонин, 1991]. Арсенопирит месторождения Наталкинское с глубиной имеет тенденцию к увеличению содержания мышьяка, что обусловлено, скорее всего, увеличением температуры его образования на более глубоких уровнях. Так, по данным статистических исследований К. Сандалда с соавторами [Sundblad et al., 1984], во вмещающих породах Шведских Каледонид, метаморфизованных в биотитовой субфации метаморфизма, арсенопирит имеет более высокое содержание мышьяка по сравнению с арсенопиритом из пород, метаморфизованных в хлоритовой субфации зеленосланцевой фации метаморфизма.

В других типах минерализации (кроме золото-кварцевой), по минераграфическим данным, арсенопирит далеко не всегда однозначно забуферирован пиритом, поэтому его состав изменяется в более широких пределах. Если опираться на фазовую диаграмму (см. рис. 26б), то для кассiterит-силикатно-сульфидных и олово-полиметаллических месторождений поле устойчивости арсенопирита значимо смешено в мышьяковистую область по сравнению с золото-

кварцевым оруденением. Различия в составе арсенопирита разнотипной минерализации (см. рис. 27) можно объяснить изменениями активности серы и окислительно-восстановительных условий. Так, максимально сернистый арсенопирит серебро-полиметаллических (серебро-кварцевых) и молибден-кварцевых (молибден-порфировых) рудопроявлений образуется, вероятно, в наиболее окислительной обстановке при высокой активности серы, что согласуется с другими геолого-минералогическими данными. Тогда как в процессе формирования олово-полиметаллических жил активность серы была, по-видимому, ниже, а обстановка более восстановительная (много пирротина). Арсенопирит всех типов оловянной минерализации кристаллизовался, очевидно, в более высокотемпературных условиях, чем арсенопирит других типов оруденения, что обуславливает его более мышьяковистый состав.

Если формирование сульфидов в большинстве типов месторождений, где арсенопирит ассоциирует с пиритом, начинается с последнего, то для ассоциации арсенопирита с леллингитом установлено, что чаще всего первым кристаллизовался леллингит (см. рис. 21а, б), и только иногда наблюдаются признаки одновременного образования этих двух минералов (см. рис. 21в). Как уже отмечалось, парагенезис Asp + Lo характерен для месторождений золото-редкометалльного и кассiterит-кварцевого типов, локализованных в гранитоидах и ороговикованных осадочных породах, которые до этапов гидротермального оруденения вполне могли быть прогреты до температур, превышающих верхний предел устойчивости арсенопирита и пирита – соответственно 702 и 743°C и тем более парагенезиса Asp + Py – 491±12°C. Логично, что при остывании вмещающих пород первыми начинали кристаллизоваться леллингит и пирротин, температуры устойчивости которых превышают 700°C. Дальнейшая кристаллизация при остывании идет в области устойчивости парагенезиса арсенопирит + леллингит. Реализация этого парагенезиса требует более восстановительной обстановки по сравнению с ассоциацией арсенопирит + пирит при прочих равных условиях [Кольцов, 1983; Колонин и др., 1988; Пальянова, Колонин, 1991]. Устойчивость ассоциации арсенопирита с леллингитом ограничена температурным интервалом от 702°C до приблизительно 250°C (температура нижнего предела устойчивости арсенопирита).

По данным изучения газово-жидких включений, во вмещающем кварце максимальные температуры кристаллизации гидротермальных жил с парагенезисом арсенопирит + леллингит на изученных месторождениях составляют 460–480°C. Индивидуальный леллингит установлен в гранитоидах и пегматоидных образованиях, температура кристаллизации которых заведомо превышала 350°C, и флюидная система находилась в поле устойчивости  $H_3AsO_3^0$  [Henrich, Eadington, 1986]. Парагенезис арсенопирит + леллингит установлен также в роговиках при отсутствии жильного материала. Незначительная дисперсия состава арсенопирита большинства месторождений обусловлена, по-видимому, тем, что он чаще всего забуферирован ранее сформированным леллингитом. В условиях, относящихся к нижнему пределу устойчивости этого парагенезиса (около 250°C), скорее всего, кристаллизуются три фазы: арсенопирит + леллингит + пирит ( $\pm$  Po), которые при более низких температурах сменяются ассоциациями без арсенопирита.

В постмагматических типах минерализации, связанной с гранитоидами (золото-редкометалльный и кассiterит-кварцевый), высокомышьяковистый

арсенопирит с леллингитом характерен для наиболее высокотемпературных, тесно сопряженных с магматизмом, образований. На примере, на рудопроявлениях рогермальных жил, грейзенов, скарнов и т. д. На рудопроявлениях Ясный этот парагенезис распространен исключительно в пределах гранитоидов одноименного штока (см. рис. 22). Во вмещающих роговицах установлены только метаморфогенный пирит и арсенопирит сернистого состава, образовавшийся при замещении пирита (по схеме золото-кварцевых руд) в процессе метаморфизма. Практически всегда минерализация постмагматических этапов, характеризующаяся ассоциацией арсенопирита с леллингитом, на месторождениях золото-редкометалльного и касситерит-кварцевого типов сменяется сульфидно-кварцевыми жилами близповерхностного облика (хальцедоновидный кварц) с высокосернистым арсенопиритом и пиритом, что может быть обусловлено только резкой сменой физико-химических условий рудообразования. Такие жилы наиболее широко распространены на месторождении Бутугыч, в пределах Пионерского рудного узла и на рудопроявление Ясный.

Наиболее важным является обоснование на природных образцах существования нижнего предела устойчивости арсенопирита. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов в области температур ниже 250°C арсенопирит не образуется, а реализуются парагенезисы без арсенопирита (см. рис. 56). Теоретически взамен ассоциации Asp + Ru и Asp + Lo возможно формирование ассоциации либо пирротина с самородным мышьяком, либо леллингита с пиритом. Коннода пирротин – самородный мышьяк, по-видимому, не может быть реализована в равновесных условиях, так как, согласно расчетным и экспериментальным данным А. Б. Кольцова [1983] и Г. А. Пальяновой и Г. Р. Колоннина [1988], эти фазы кристаллизуются в противоположных по pH и Eh условиях (пирротин в восстановительных и щелочных, а самородный мышьяк в окислительных и кислых). Л. Б. Бартон [Barton, 1969] также упоминал о несовместности пирротина и кристаллического мышьяка. Поиск природной ассоциации пирротин – самородный мышьяк по литературным данным также не дал положительных результатов. Возможность существования в системе Fe – As – S при низких температурах конноды пирит – леллингит также отрицается многими исследователями по тем же причинам. Однако нами было обнаружено в природных образцах срастание пирит + арсенопирит + леллингит и пирит + леллингит (см. рис. 6), на основании чего и высказано предположение о наличии ранее неизвестной инвариантной точки [Тюкова, Козлов, 1986; Тюкова, Воропин, 2004]. Это предположение косвенно подтверждается присутствием в природных образцах срастаний пирит + самородный мышьяк и леллингит + самородный мышьяк.

#### Кислотно-основные характеристики арсенопирита

В качестве энергетической кислотно-основной характеристики В. А. Жариков [1967] предложил оценивать кислотно-основные свойства минералов с помощью условия потенциала ионизации соединений, вычисленного исходя из предположения о диссоциации соединения на катионы и анионы. Мы проводили вычисления условия потенциала ионизации для сопутствующих минералов разных ассоциаций по формуле, предложенной В. А. Жариковым, на основе реальных составов минералов, определенных на рентгеноспектральном микроанализаторе.

$$y = (\Sigma n_k I_k + \Sigma n_a E_a) / (\Sigma n_k + \Sigma n_a)$$

где  $n_k$  – валентное состояние катиона;  $I_k$  – потенциал ионизации катиона;  $n_a$  – валентное состояние аниона;  $E_a$  – средство к электрону аниона.

Были рассчитаны потенциалы ионизации для генерализированых высокорок арсенопирита различного состава (от высокомышьяковистого до высокосернистого) в соответствии с типам минерализации, описанными выше: золото-редкометалльным → золото-кварцевым → серебро-полиметаллическим (серебро-кварцевым). Валентные состояния элементов, потенциалы ионизации катионов и средство к электрону анионов взяты из работы В. А. Жарикова [1967]. Полученные в результате расчетов распределения относительных потенциалов ионизации (в кДж/моль) представлены на рис. 28.

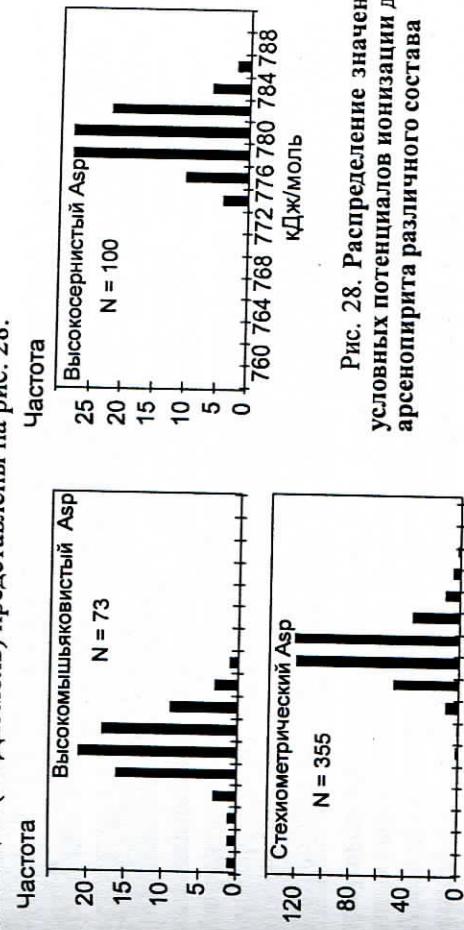


Рис. 28. Распределение значений условных потенциалов ионизации для арсенопирита различного состава

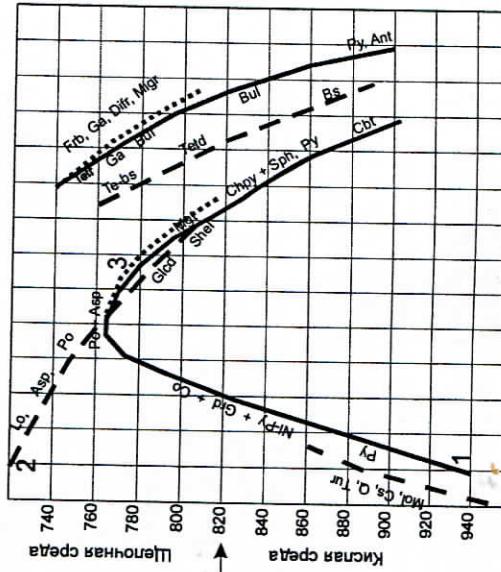


Рис. 29. Кислотно-щелочные условия образования минеральных ассоциаций в золоторудных месторождениях Верхне-Колымского региона: 1 – золото-кварцевых; 2 – золото-редкометалльных; 3 – серебро-содержащих

В то же время в золото-редкометалльных объектах наиболее ранним является леллингит, который отвечает высокоосновному состоянию системы ( $y = 720 - 725$ ). Таким образом, начало сульфидного минералообразования в золото-кварцевом и золото-редкометалльном типах минерализации различно как по составу, так и по кислотно-основным свойствам.

## ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АССОЦИАЦИЙ АРСЕНОПИРИТА

Эпигенетические преобразования минералов системы Fe – As – S обнаружены в рудах многих золото-кварцевых месторождений Штурмовского, Дегдекан-Арга-Юряхского, Омчакского и Пионерского рудных узлов.

Следует рассмотреть два типа преобразований, которые могут быть описаны как температурные (преимущественно сухой прогрев) и гидротермальные, произошедшие под действием более высокотемпературных гидротермальных флюидов. По степени распространенности и влияния на облик месторождений можно выделить региональные и локальные преобразования. На месторождениях Верхне-Колымского региона чаще всего наблюдаются преобразования мономинерального пирита, мономинерального арсенопирита различного состава и ассоциации арсенопирит + пирит.

### Преобразование пирита в пирротин – причина появления первого арсенопирита?

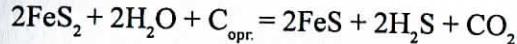
Преобразование акцессорного пирита метатерригенных пород в пирротин при прогрессивном метаморфизме отмечалось многими исследователями и характерно для золотоносных металлогенических провинций разного возраста [Скорняков, 1947; Салоп, 1954; Блюман, Бокулев, 1984; Кременецкий и др., 1990; Алексеева, 1993]. Практически все исследователи признают важную роль данного явления в высвобождении большого количества серы, однако его значение для формирования золоторудных концентраций трактуется по-разному. Например, в работе А. Г. Жабина и А. А. Кременецкого [1993] за счет пирит-пирротинового преобразования обосновывается формирование специфическихrudоконцентрирующих геохимических барьеров. Наши исследования показывают существенное значение реакции пирит-пирротинового перехода для мобилизации золота, мышьяка и сурьмы [Ворошин и др., 1993]. Преобразование мономинерального пирита устанавливается на природных объектах для широкого температурного интервала, начиная от температур осадконакопления и заканчивая температурой верхнего предела устойчивости пирита ( $743^{\circ}\text{C}$ ). При низкотемпературном региональном метаморфизме в терригенных породах происходит собирательная перекристаллизация пирита с глобулярной структурой с укрупнением зерен и образованием кристаллографически ограниченных выделений этого минерала. Наиболее часто встречаются кубические кристаллы пирита. Перераспределение первичного пирита на ранних стадиях метаморфизма подтверждает избирательная обогащенность его кристаллами более крупнозернистых слоев флишевых ритмов. Дальнейший метаморфизм метатерригенных пород приводит к преобразованию пирита в пирротин (см. рис. 12). Движущие

силы и механизмы этой реакции на различных стадиях метаморфических преобразований углеродсодержащих терригенных толщ рассмотрены А. Холлом [Hall, 1986], Дж. Ферри [Ferry, 1981], Д. Мохом и Р. Ньютоном [Mohr, Newton, 1983]. Метаморфические реакции при прогрессивном метаморфизме, в результате которых происходит мобилизация углекислоты и сероводорода, можно описать как результат взаимодействия пирита с железосодержащими силикатами и органическим веществом с образованием пирротина, обедненных железом силикатов и углекислоты. Упрощенная формула этих реакций приводится Дж. Ферри [Ferry, 1981]:



где  $\text{FeO}$  – компонент оксидов или силикатов.

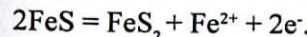
Другим вариантом этого химического процесса служит реакция пирита с органическим веществом с мобилизацией сероводорода. Удаление сероводорода синметаморфическими флюидами может рассматриваться в качестве одной из движущих сил этой реакции:



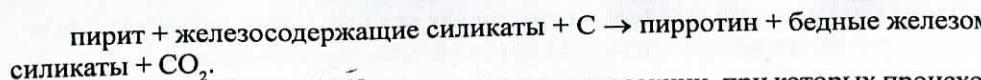
Контактовый метаморфизм терригенных пород также приводит к преобразованию метаморфогенного пирита в пирротин. Пирротинизация пирита в ореолах контактного метаморфизма гранитоидных интрузий в Верхне-Колымском регионе отмечена давно [Скорняков, 1947]. Пирротин, как правило, наследует форму выделений первичного пирита. Степень пирротинизации метаморфизованных пород неравномерна. В наиболее внешних зонах роговиков (биотитовая субфация) обычны реликты пирита, для внутренних зон характерно полное преобразование пирита в пирротин. При этом большая часть золото-кварцевых месторождений в регионе локализована в породах, метаморфизованных в зеленосланцевой фации, над поверхностью пирит-пирротинового преобразования [Ворошин, 2005].

Верхний предел устойчивости пирита, по экспериментальным данным, соответствует температуре  $743^{\circ}\text{C}$ , при которой он плавится инконгруэнтно с образованием пирротина и расплава серы [Куллеруд, Йодер, 1966]. Влияние давления сказывается в повышении температуры разложения на  $14^{\circ}\text{C}/\text{kбар}$ . В природной обстановке в большинстве случаев нельзя упрощенно сводить реакцию перехода пирита в пирротин к термическому разложению, так как относительная устойчивость минералов зависит от окислительно-восстановительных условий и кислотности-щелочности среды.

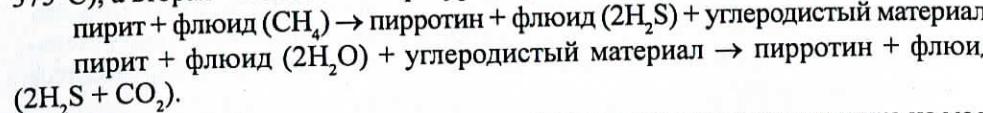
Взаимоотношения пирита и пирротина могут быть сведены к общему окислительно-восстановительному уравнению [Hall, 1986]:



Из уравнения видно, что пирротин является более восстановленной фазой по отношению к пириту и их относительная стабильность в природе зависит от окислительно-восстановительных реакций, идущих с переносом электронов независимо от того, включают они кислород. Особенно действенны эти факторы в углеродсодержащих толщах. Вычисления показывают, что буфер  $\text{C}/\text{CO}_2$  должен инициировать реакцию перехода пирита в пирротин уже при температуре выше  $200^{\circ}\text{C}$  [Hall, 1986]. Общий вид реакции, идущей при метаморфизме названных пород, приведен Дж. Томсоном [Цит. по: Hall, 1986]:



Дж. Ферри [Ferry, 1981] рассматривает две реакции, при которых происходит мобилизация сероводорода: первая – относительно низкотемпературная (от 375°C), а вторая – высокотемпературная (до 575°C):



По последней реакции могла происходить пирротинизация пирита на месторождении Восточное [Ворошин и др., 1993] (см. рис. 12г), но чаще всего продукты пирротинизации пирита с окислением углеродистого материала фиксируются в ороговикованных терригенных породах как в рудных узлах (например, Ат-Юрях-Штурмовском, Пионерском), так и за их пределами. В рудных телах на месторождениях Игуменовское, Восточное иrudопроявления Клин и других также устанавливаются частичные и полные псевдоморфозы пирротина по мономинеральному пириту. Замещенные кристаллы имеют неровные корродированные грани и содержат в периферической части пирротинового агрегата и по границам зерен новообразованные идиоморфные с ровными гранями кристаллы арсенопирита различного состава.

Механизм преобразования пирита в пирротин был реконструирован на основании изучения неполных псевдоморфоз пирротина по пириту [Ворошин и др., 1993]. Первичный пирит, локализованный в ядерных частях пирротиновых псевдоморфоз, не содержит включений каких-либо других сульфидов. С пирротином ассоциируют арсенопирит, халькопирит, сфалерит, галенит. В то же время содержание элементов-примесей в пирите на порядок выше, чем в пирротине, т. е. при пирротинизации они связываются преимущественно в виде самостоятельных фаз. Вокруг кристаллов пирротинизированного пирита локализованы оторочки осветленных роговиков, в которых установлены в порядке убывания: кварц + «маложелезистые» слюды + олигоклаз + альбит + кордиерит + рутил + пирротин. Ассоциация за пределами оторочек другая: кварц + «железистые» слюды + олигоклаз + альбит + кордиерит + ильменит. Хотя соотношение фаз в двух рассматриваемых зонах заметно меняется, серьезного изменения валового химического состава не происходит.

Температура рассмотренного преобразования составляет приблизительно 400°C, что связано с эффектом восстановления пирита до пирротина под воздействием буфера C/CO<sub>2</sub> при температурах более низких, чем температура верхнего предела устойчивости. Давление, определенное с помощью сфалеритового геобарометра [Scott, 1973], составляет около 2,5 кбар. Примерно такие же условия соответствуют биотитовой изограде [Ferry, 1984].

Совместное нахождение двух фаз (пирита и пирротина) достаточно редкое для терригенных пород явление. Однако такие находки дают возможность проанализировать как исходное вещество (пирит), так и продукт реакции (пирротин) и на основании результатов спрогнозировать геологические следствия реакции. Нейтронно-активационный анализ золота, мышьяка и сурьмы в сосуществующих пирите и пирротине показал, что содержания указанных элементов всегда выше в пирите (табл. 12, рис. 30). Таким образом, при реакции пирротинизации пирита, кроме серы, мобилизуются другие важные компоненты золото-кварцевых руд.

Таблица 12. Содержания золота, мышьяка и сурьмы в пирите и замещающем его пирротине, г/т

Проба	Местоположение и возраст вмещающих пород	Au		As		Sb	
		Py	Po	Py	Po	Py	Po
3085/B-88	Ат-Юрях-Штурмовской рудный узел, юра	0,18	0,04	3300	30	619	165
14/M-97	Оротуканский горст, триас	0,12	0,08	191	93	16	15
14a/M-97	То же	0,13	0,06	206	103	17	15
1-1-1	Омчакский рудный узел, пермь	0,19	0,03	420	38	13	5
1-2-50	То же	0,20	0,05	157	23	28	5
1-2-50a	–»–	0,40	0,05	144	24	26	5
1-3-62	–»–	0,12	0,03	372	232	8	4
1-3-62a	–»–	0,16	0,07	440	300	6	5
1-3-75	–»–	0,11	0,06	176	124	25	6
HC-1240-8	–»–	0,79	0,05	1832	148	10	3
6068-15	–»–	0,69	0,07	300	56	35	4
Среднее		0,28	0,05	685	106	73	21

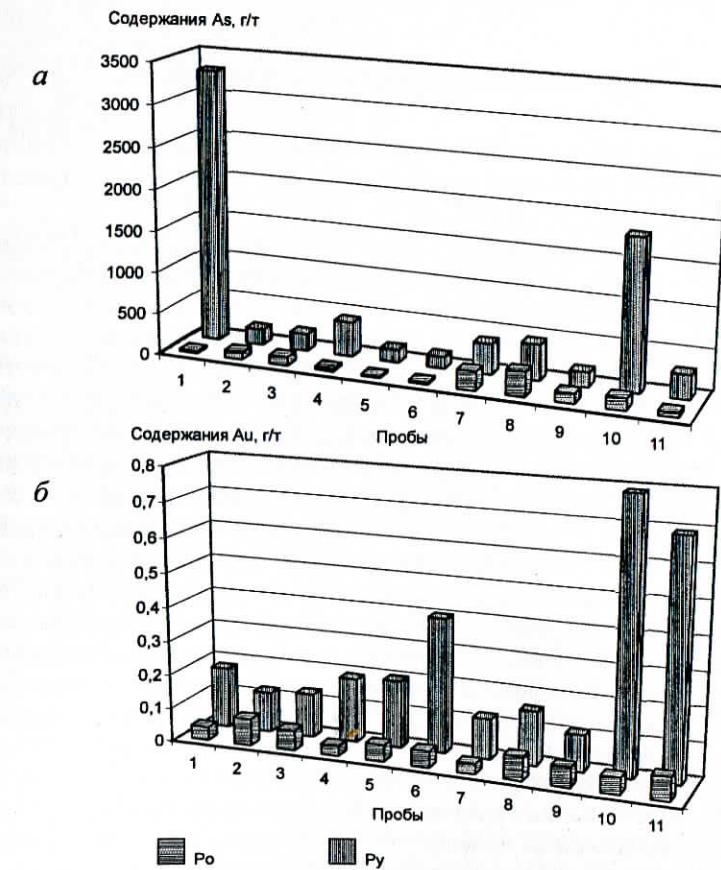


Рис. 30. Распределение содержаний As (а) и Au (б) в сосуществующих пирите и пирротине

Характерно поведение других сульфидов. Наиболее типичными сульфидами, ассоциирующими с пиритом и образующими в нем микроскопическую вкрапленность, являются халькопирит, сфалерит и галенит. Арсенопирит, типичный для всех золото-кварцевых месторождений региона, в этой ассоциации отсутствует. По мере увеличения степени метаморфизма пород становится возможным образование арсенопирита при наличии мышьяка в системе [Глока, Воронин, 2004]. Появление микрокристаллов арсенопирита (даже далеко за пределамирудных тел и месторождений!) в псевдоморфозах пирротина по пириту и в силикатной матрице рядом с псевдоморфозами подтверждает данный вывод. Ведущая роль арсенопирита в составе сульфидной составляющей золото-кварцевых руд свидетельствует о существовании тесной зависимости между формированием рудноносного флюида и пирротинизацией пирита, которая фиксирует переход от зеленосланцевой к более высокотемпературным фациям метаморфизма.

Таким образом, причиной мобилизации значительного количества мышьяка в терригенных толщах и, как следствие, последующей кристаллизации арсенопирита может служить реакция пирротинизации пирита, которая имеет мас совый характер при метаморфизме пород.

### Термальный метаморфизм арсенопирита

Примерами локального температурного преобразования арсенопирита служат экзоконтактовые зоны даек, внедренных в кварцевые жилы на месторождениях Гольцовское, Дегдекан и Павлик.

Пересечение дайкой кварцевой жилы и захват расплавом крупных (до 3 см по длиной оси) мономинеральных выделений арсенопирита на месторождении Гольцовское (рис. 31 а) привели к частичной перекристаллизации арсенопирита (рис. 31 б, в) с изменением его состава в более мышьяковистую область (рис. 312). Составы первичного (1) и перекристаллизованного (2) арсенопирита значительно различаются по критериям Стьюдента (t) и Лапласа (z) при уровне надежности 95,0%. Перекристаллизованный арсенопирит характеризуется микрекристаллической внутренней структурой с многочисленными мелкими пустотами, в то время как первичный арсенопирит имеет массивную структуру. При минерографических наблюдениях в виде прожилков и кайм в арсенопирите устанавливается новообразованный пирит, который, по-видимому, образуется за счет освободившейся серы при перекристаллизации Asp (рис. 31б).

На месторождении Дегдекан кварцевые жилы рассечены дайкой спессартидов.

Ромбические кристаллы арсенопирита из кварцевых жил в экзоконтактовых

а  
б

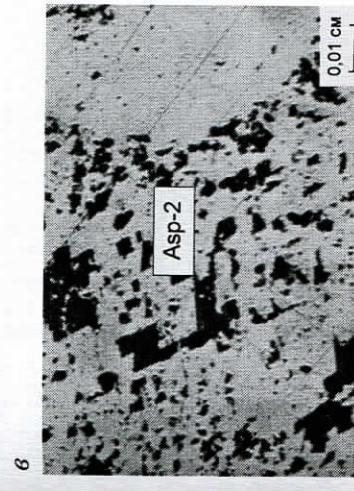
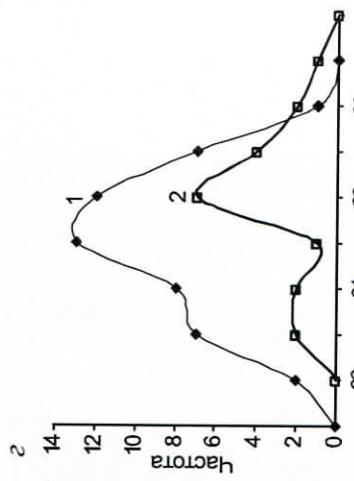
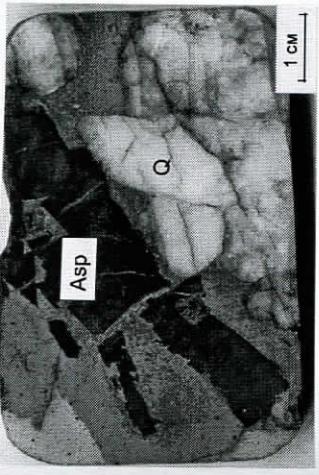
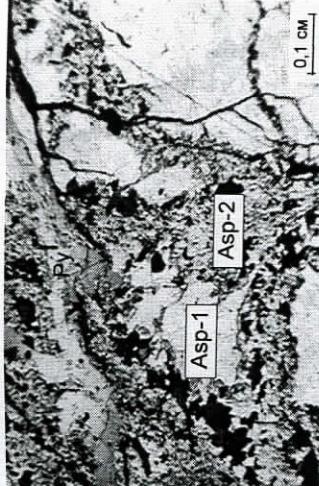


Рис. 31. Преобразование арсенопирита дайкой: а – обломок гнезда арсенопирита, захваченный дайкой (серое); б, в – перекристаллизация арсенопирита (Asp-1) по микротрешинам и краям агрегата в Asp-2; г – изменение состава исходного арсенопирита (1) под воздействием дайки в арсенопирит (2)

пирротина и пирита, а также изменение состава арсенопирита обусловливается рядом последовательных реакций, реализующихся при нагревании отдельных кристаллов арсенопирита или его срастаний с пиритом. Различные количественные соотношения фаз в таких срастаниях зависят от начального количественного соотношения пирита и арсенопирита, а также от степени и длительности прогрева и возможности миграции вещества из срастаний, закапсулированных в кварце. При исключительно температурном воздействии на индивидуальный арсенопирит его состав будет оставаться неизменным до достижения линии равновесия Asp + Py (см. рис. 26б, точка 1). После достижения этой линии состав арсенопирита смещается в сторону увеличения содержания мышьяка, а избыток серы локализуется здесь же в виде микровключенияй пирита. Дальнейший прогрев до температуры 491 °С вызывает переход вновь образованного пирита в парагенезис с арсенопиритом в пирротин (см. рис. 26б, точка 2) [Кларк, 1966]. Состав арсенопирита при дальнейшем нагреве также смещается в сторону увеличения мышьяка, а при температуре 702 °С арсенопирит переходит в ассоциацию леллингита и пирротина (см. рис. 26б, точка 3) [Кларк, 1966]. Таким образом, температура в экзоконтактовой части даек вполне могла достигать 700 °С. В то же время непостоянные ассоциации сульфидов, образовавшиеся в

результате прогрева, свидетельствуют о крайне неравномерном характере температурного поля. Время температурного воздействия на руды было неоднородным. Практически все минералы и срастания, испытавшие термальный метаморфизм, имеют тонкозернистую структуру, что свидетельствует о значительной скорости перекристаллизации. Экспериментальные данные показывают, что время установления равновесия при твердофазных реакциях для пирита и арсенопирита при температуре 700°C составляет несколько суток [Бартон, Скиннер, 1982]. Для большинства изученных агрегатов равновесие не было достигнуто, хотя температура и поднималась до высоких значений. Об этом свидетельствуют широкие колебания содержания мышьяка в арсенопирите, присутствие наряду с арсенопиритом, леллингитом и пирротином пирита.

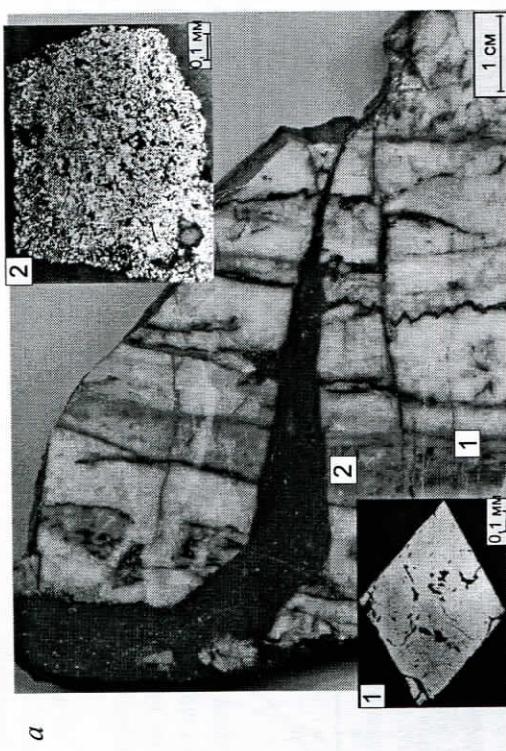


Рис. 32. Преобразование арсенопирита при пересечении золото-кварцевой жилы апофизой дайки. *α* – на врезке 1 – арсенопирит на удалении от контакта с дайкой; *β* – на врезке 2 – арсенопирит на контакте с дайкой; *б* – изменение состава первичного арсенопирита (1) в арсенопирит (2)

Последний факт показывает, что реакция перехода ассоциирующих пириита и арсенопирита в пирротин, которая начинается при нагревании до температуры около 491°C (в сухой инертной системе), не успела пройти до конца, хотя образец и был нагрет до температуры появления леллингита (702°C). Экспериментальные исследования разложения арсенопирита в атмосфере CO/CO<sub>2</sub>, выполненные Н. Чакраборти и Д. С. Линчем, показали, что образование леллингита в этом случае может происходить при температурах начиная с 525°C [Chakraborti, Lynch, 1983]. Следовательно, либо нагрев был очень кратковременным в высокотемпературной инертной обстановке, либо температура воздействия была ниже 700°C, но существенную роль в качестве катализаторов реакций играли флюоиды.

На месторождении Гавлик в непосредственном контакте прожилково-вкрашенных руд с телом риолитовых брекчий установлены кристаллы леллингита с неровными кородированными гранями [Ворошин и др., 1989]. Состав леллингита: Fe – 33,5, As – 61,1, S – 5,4 at.-% (n = 3). Единственный логичным объяснением образования леллингита является инконгруэнтное разложение арсенопирита при температурном воздействии интрузии.

Труднее интерпретируются реакции взаимодействия арсенопирита с минералами, не относящимися к системе Fe – As – S. В качестве примера можно привести предполагаемую реакцию образования теннантита на месторождении Дегдекан, где он локализуется в виде реакционной каймы на границе арсенопирита и сфалерита (рис. 33).

Появление теннантита, скорее всего, обусловлено реакцией взаимодействия арсенопирита и халькопирита (содержащегося в виде эмульсионной вкрапленности в сфалерите), идущей при температуре около 400°C [Sugaki, 1957; Сахарова, Каликина, 1970]. Упрощенно реакцию можно записать как  $\text{FeAsS} + 3\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_3\text{AsS}_3 + 4\text{FeS}$ .

Подчеркнем, что эмульсионная вкрапленность халькопирита характерна для сфалерита из неметаморфизованых руд, а в метаморфизованном сфалерите исчезает. Конечно данная реакция подтверждается изменением состава сфалерита в зоне температурного воздействия дайки, где наблюдаются значительные вариации по содержанию железа, что обусловлено разными первичными ассоциациями сфалерита с другими железосодержащими сульфидами (арсенопиритом, пиритом, пирротином) и различной степенью закапсулированности (или возможностью миграции серы) микроассоциаций в кварце до нагревания. Наиболее низкое содержание FeS свойственно мономинеральным

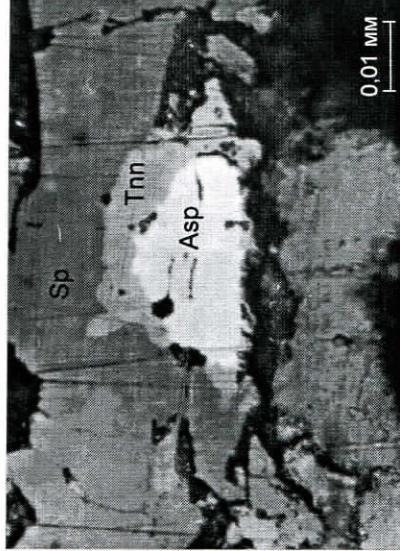


Рис. 33. Реакционная кайма теннантита между арсенопиритом и сфалеритом. Месторождение Дегдекан. Обр. 1692/З-85. Полированый шлиф

слоем арсенопирита в зоне температурного воздействия дайки, где наблюдаются значительные вариации по содержанию железа, что обусловлено разными первичными ассоциациями сфалерита с другими железосодержащими сульфидами (арсенопиритом, пиритом, пирротином) и различной степенью закапсулированности (или возможностью миграции серы) микроассоциаций в кварце до нагревания. Наиболее низкое содержание FeS свойственно мономинеральным

пириитом и арсенопиритом в пирротине, который начинается при нагревании до температуры около 491°C (в сухой инертной системе), не успела пройти до конца, хотя образец и был нагрет до температуры появления леллингита (702°C). Экспериментальные исследования разложения арсенопирита в атмосфере CO/CO<sub>2</sub>, выполненные Н. Чакраборти и Д. С. Линчем, показали, что образование леллингита в этом случае может происходить при температурах начиная с 525°C [Chakraborti, Lynch, 1983]. Следовательно, либо нагрев был очень кратковременным в высокотемпературной инертной обстановке, либо температура воздействия была ниже 700°C, но существенную роль в качестве катализаторов реакций играли флюоиды.

На месторождении Гавлик в непосредственном контакте прожилково-вкрашенных руд с телом риолитовых брекчий установлены кристаллы леллингита с неровными кородированными гранями [Ворошин и др., 1989]. Состав леллингита: Fe – 33,5, As – 61,1, S – 5,4 at.-% (n = 3). Единственный логичным объяснением образования леллингита является инконгруэнтное разложение арсенопирита при температурном воздействии интрузии.

Труднее интерпретируются реакции взаимодействия арсенопирита с минералами, не относящимися к системе Fe – As – S. В качестве примера можно привести предполагаемую реакцию образования теннантита на месторождении Дегдекан, где он локализуется в виде реакционной каймы на границе арсенопирита и сфалерита (рис. 33).

Появление теннантита, скорее всего, обусловлено реакцией взаимодействия арсенопирита и халькопирита (содержащегося в виде эмульсионной вкрапленности в сфалерите), идущей при температуре около 400°C [Sugaki, 1957; Сахарова, Каликина, 1970]. Упрощенно реакцию можно записать как  $\text{FeAsS} + 3\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_3\text{AsS}_3 + 4\text{FeS}$ .

Подчеркнем, что эмульсионная вкрапленность халькопирита характерна для сфалерита из неметаморфизованых руд, а в метаморфизованном сфалерите исчезает. Конечно данная реакция подтверждается изменением состава сфалерита в зоне температурного воздействия дайки, где наблюдаются значительные вариации по содержанию железа, что обусловлено разными первичными ассоциациями сфалерита с другими железосодержащими сульфидами (арсенопиритом, пиритом, пирротином) и различной степенью закапсулированности (или возможностью миграции серы) микроассоциаций в кварце до нагревания. Наиболее низкое содержание FeS свойственно мономинеральным

обособлением сфалерита, высокие содержания троилитовой составляющей в прогретом сфалерите характерны для его первичных срастаний с железосодержащими сульфидами (рис. 34 $a$ ,  $b$ ).

Частота

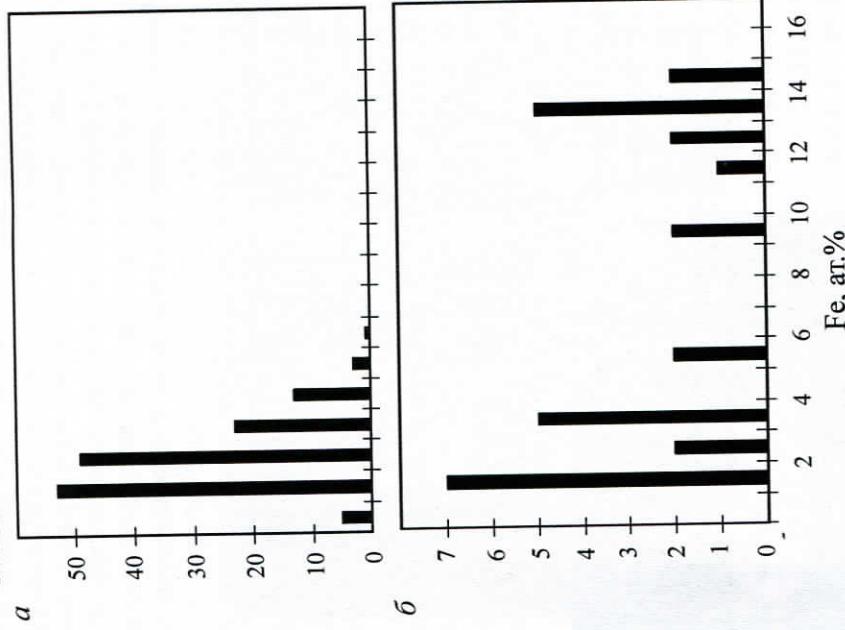


Рис. 34. Содержание Fe в неметаморфизованном ( $a$ ) и метаморфизованном сферите ( $b$ ). Месторождение Дегдекан

внимание гидротермальные изменения, производимые более высокотемпературными поздними флюидами, что некоторыми исследователями трактуется как реовенация рудообразования [Сидоров, Гончаров, 1999]. Важно, что при пр странственной совмещенности минерализации, сформированной в разные этапы, возможно присутствие различного по составу арсенопирита и, соответственно, его ассоциаций даже в пределах одного полированного шлифа, а выделение структурно обособленных рудных тел или жил, относящихся к разным этапам, возможно далеко не всегда. Такая ситуация отмечается на месторождениях Пионерского рудного узла, золоторудном месторождении Школьное, где совместны золото-кварцевая и золото-редкометалльная минерализация, и на месторождении Бутычаг с касситерит-кварцевым и сульфидно-настурлановым оруднением. Сложность интерпретации состава и ассоциаций арсенопирита на перечисленных объектах обусловлена необходимостью проведения большого количества анализов: в частности, по образцам Пионерского рудного узла сделано 870 определений состава арсенопирита (480 из которых относятся к месторождению Игуменовское), а на месторождении Школьное выполнено 550 микронализов.

Геологическая схема Пионерского рудного узла приведена на рис. 35. Гидротермальные образования узла сформированы в два главных этапа: первый связан с региональным метаморфизмом, а второй – с интрузивным магматизмом. К первому этапу относятся золото-кварцевые жилы и прожилки в осадочных породах; они на некоторых участках были полностью преобразованы в результате интенсивной постмагматической гидротермальной деятельности второго этапа, связанный с гранитоидами [Тюкова, 1989]. В течение второго этапа после внедрения гранитоидов сформировалась минерализация нескольких типов: золото-редкометалльная, касситерит-кварцевая, молибденит-кварцевая (молибден-порфировая) и серебро-полиметаллическая (серебро-кварцевая). Вся выборка составов арсенопирита имеет отчетливое бимодальное распределение с максимумами как в сернистой (1), так и в мышьяковистой (2) области (рис. 36 $k$ ). Сернистый пик формируется за счет арсенопирита наиболее ранней золото-кварцевой и наиболее поздней серебро-полиметаллической (серебро-кварцевой) минерализации. Составы арсенопирита золото-редкометалльной и касситерит-кварцевой минерализации формируют мышьяковистый пик (рис. 36 $a$  – 2). Наряду с гидротермальной перекристаллизацией арсенопирита, по-видимому, был широко распространен и термальный метаморфизм золото-кварцевых жил, как это интерпретируется в работах П. И. Скорнякова и Л. В. Фирсова [Скорняков, 1947, 1949; Фирсов, 1956, 1959]. Так, на наиболее удаленном от контакта гранитоидов северо-западном фланге месторождения Игуменовское и на месторождении Родионовское установлена ассоциация Asp + Py, и арсенопирит имеет состав, близкий к стехиometрии (рис. 36 $d$  – ж), что характерно для других золото-кварцевых месторождений. Вблизи контакта с гранитоидами, в зоне интенсивного ороговиковивания с псевдоморфозами пирротина по граниту, уже распространена ассоциация Asp + Lo, где арсенопирит имеет мышьяковистый состав. Кроме того, арсенопирит в срастании с леплингитом установлен в кварцевых жилах, пересекающих гранитоиды. Наиболее поздние молибденит-кварцевые и серебросодержащие ассоциации в пределах узла характеризуются сернистым арсенопиритом (рис. 36 $j$ , и) в ассоциации с пиритом и локализуются по периферии гранитоидных интрузий, иногда на значительном удалении от контакта.

### Преобразование состава и ассоциаций арсенопирита в полихронных и полигенных месторождениях

Выделение полихронных и полигенных месторождений в Верхне-Колымском регионе основывается главным образом на минеральных признаках. Наиболее известным рудным узлом, где сосредоточено оруднение разных этапов, которое совмещается в отдельных месторождениях и даже рудных телах, является Пионерский [Тюкова, 1989]. При реконструкции генезиса золоторудных месторождений и рудообразований этого рудного узла (Игуменовского, Родионовского, Клин-Тенистого и др.) существенное значение имели ассоциации и состав арсенопирита. В случае пространственной совмещенности разнозаталого оруднения преобразование минералов системы Fe – As – S невозможно объяснить только температурным метаморфизмом, как это было продемонстрировано в предыдущем разделе. На таких объектах необходимо принимать во

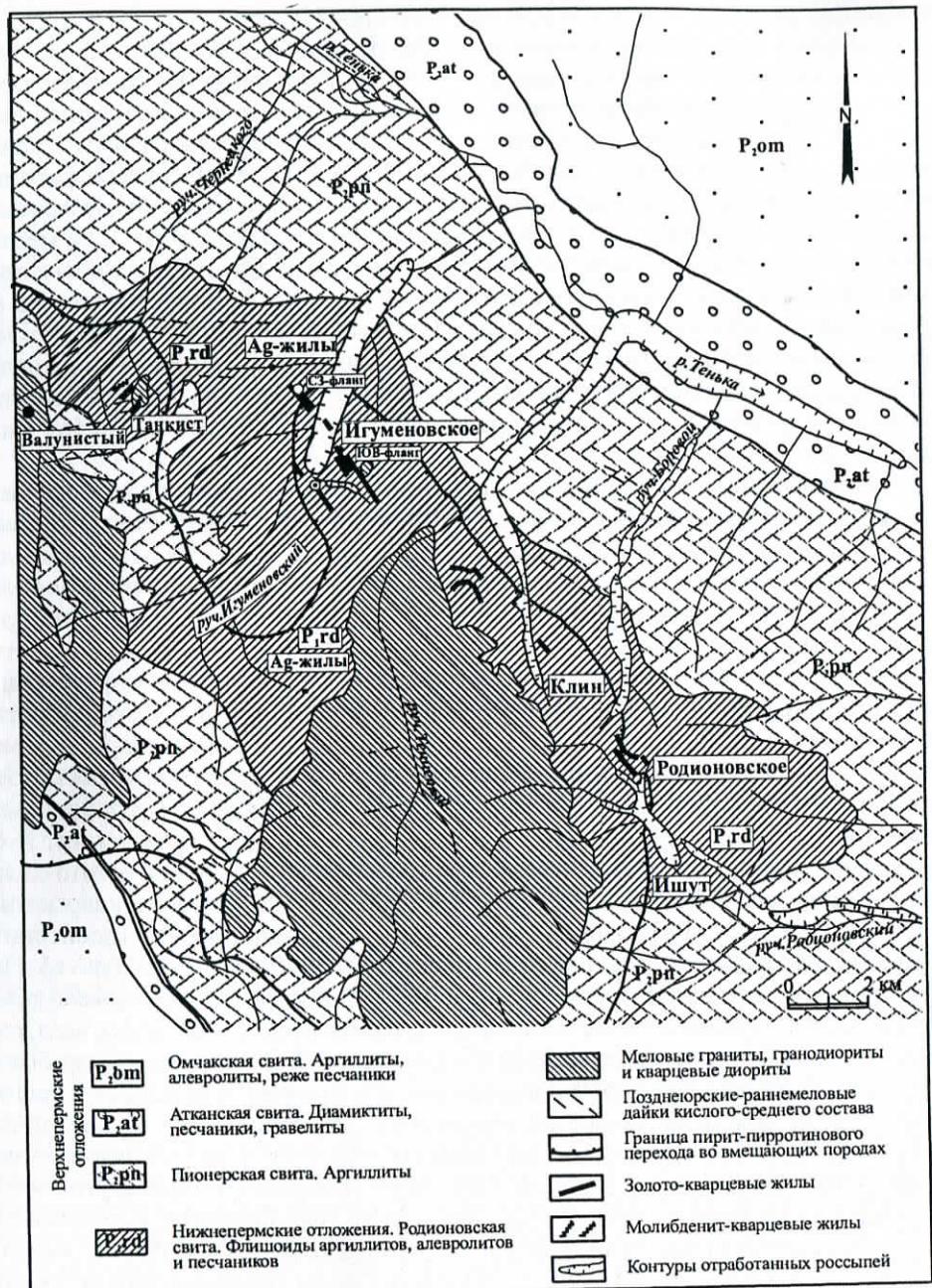


Рис. 35. Схематическая геологическая карта Пионерского рудного узла

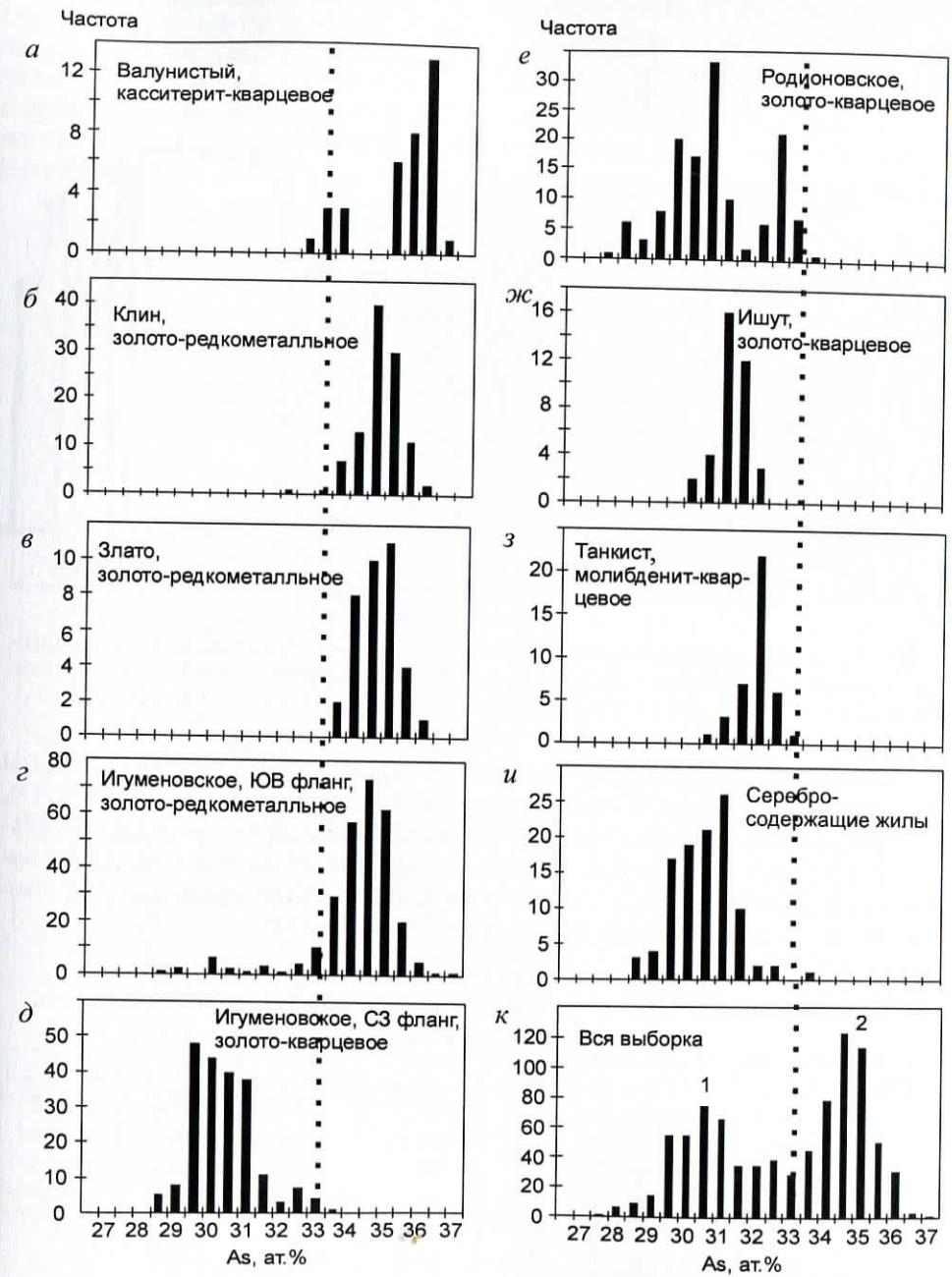


Рис. 36. Состав арсенопирита из месторождений и рудопроявлений Пионерского рудного узла

В кварцевых жилах юго-восточного фланга месторождения Игуменовское распространены реакционные неравновесные агрегаты арсенопирита с различным серо-мышьяковым отношением. Особенно убедительно различие в составе видно на фотографиях, выполненных на сканирующем микроскопе в обратнорассеянных электронах (рис. 37).

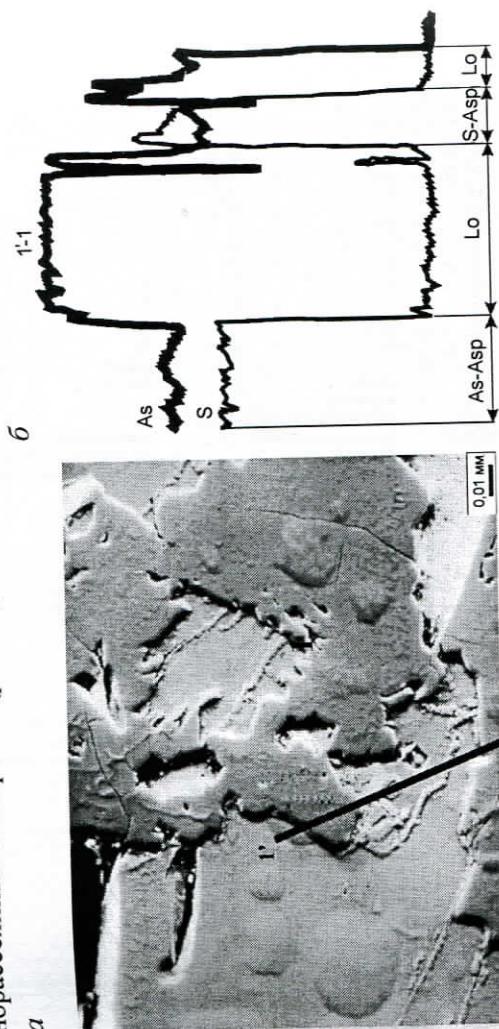


Рис. 37. Неравновесные взаимоотношения сернистого арсенопирита с мышьяковистым арсенопиритом и леллингитом. Месторождение Игуменовское: а – сканирующий микроскоп (обратнорассеянные электроны); б – профиль сканирования

Характер профилей сканирования и микрорентгеноспектральные анализы подтверждают существенные вариации состава арсенопирита (см. рис. 37, табл. 13). Эти взаимоотношения иллюстрируют результат взаимодействия гидротермальных постгранитных растворов, из которых кристаллизовалась ассоциация арсенопирита с леллингитом, с догранитом, золото-кварцевыми жилами, в которых арсенопирит ассоциирует с пиритом [Тюкова, 1989].

Таблица 13. Состав неравновесно существующего арсенопирита разного состава из зоны совмещения гидротермальных этапов месторождения Игуменовское

Игуменовское							
Образец	Fe	As	S	$\Sigma$	Fe	As	S
11.6.14	34,0	45,3	20,0	99,3	0,994	0,988	1,018
	34,2	45,2	19,6	99,0	1,004	0,990	1,006
	33,5	47,8	17,9	99,2	1,002	1,065	0,933
	33,0	49,6	16,9	99,5	0,996	1,117	0,887
11.9.16	33,4	47,8	18,4	99,6	0,991	1,057	0,952
	33,8	46,8	18,6	99,2	1,004	1,035	0,963
	33,4	49,7	16,0	99,0	1,019	1,130	0,850
	32,5	49,6	16,2	98,4	0,998	1,135	0,867
33,7	49,6	15,8	99,1	1,029	1,129	0,841	
	34,5	44,4	20,8	99,7	0,997	0,956	1,047
	34,6	44,7	20,1	99,5	1,008	0,971	1,020

Рис. 38. Схема геологического строения месторождения Школьное

Другим примером совмещенности продуктов разновременных гидротермальных этапов служит месторождение Школьное (рис. 38) и расположенные к северу от него рудопроявления Дусканинской зоны. По геолого-минералогическому данным, оруденение сформировалось в два этапа: золото-редкометальный, связанный в пространстве и во времени с гранитоидами Бурганинского штокка, и более поздний золото-кварцевый, пространственно наложенный на эти же гранитоиды, но оторванный от них по времени более чем на 10 млн лет [Ньюберри и др., 2000].

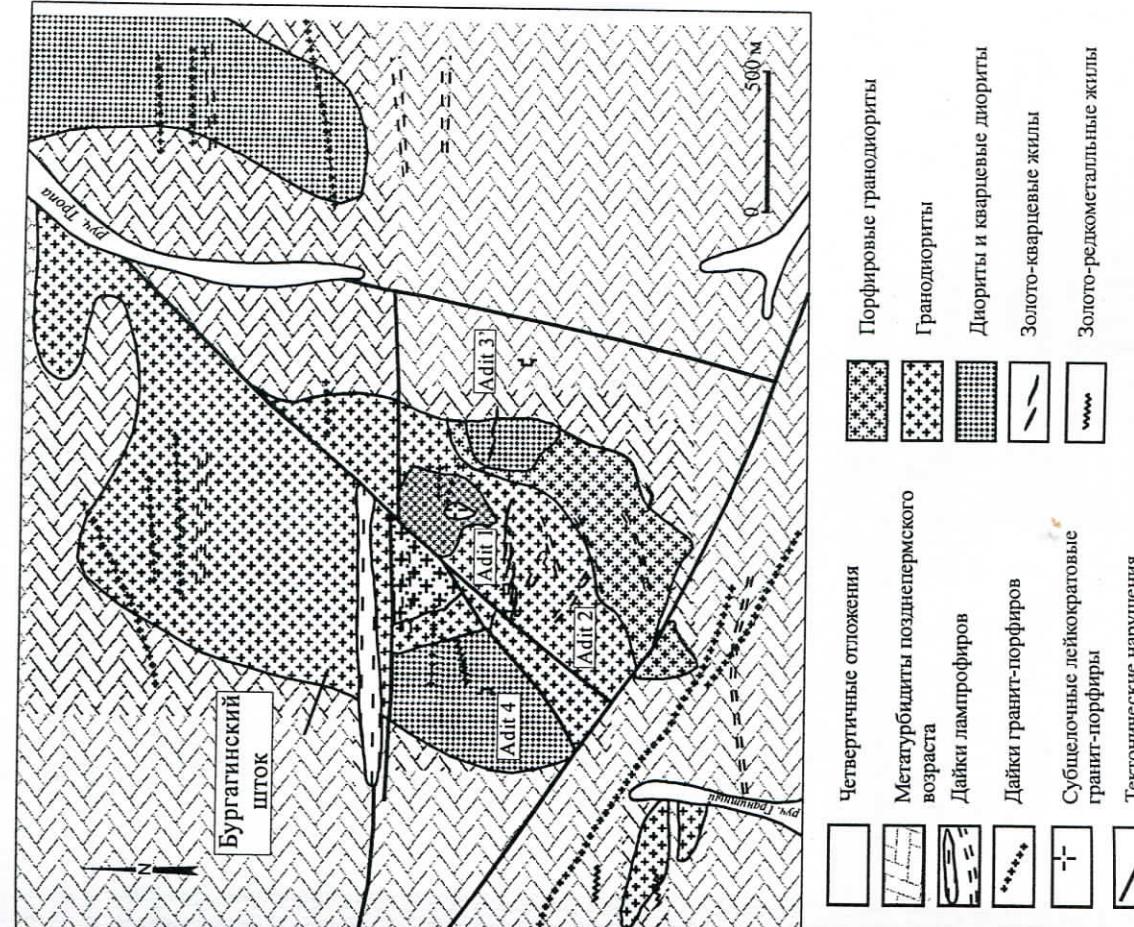


Рис. 38. Схема геологического строения месторождения Школьное

Ассоциация арсенопирита с леллингитом распространена в роговиках, жилах гранит-порфиров, аплитов, пегматитов и в кварцевых жилах и прожилках. Ассоциация арсенопирита с пиритом характерна для золото-кварцевых жил и прожилков, наложенных на все магматические образования, в том числе и на самые молодые дайки лампрофиров. Вариации состава арсенопирита показаны на рис. 39.

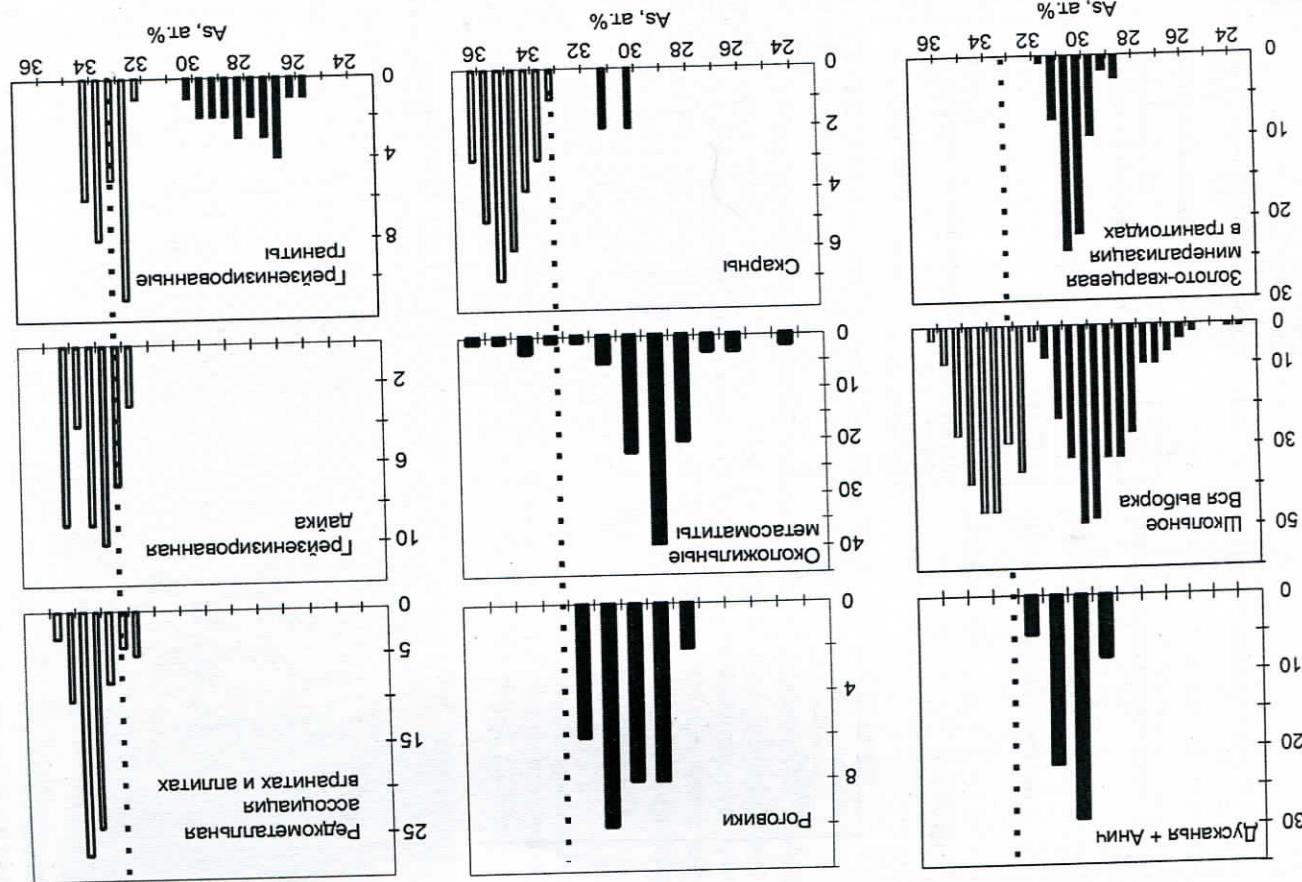


Рис. 39. Состав арсенопирита в метапокалцитинах леллингита и ашнита

Содержание мышьяка во всей выборке арсенопирита характеризуется бимодальным распределением, похожим на распределение всей выборки составов на Пионерском рудном узле. Однако на месторождении Школьное последовательность образования золото-кварцевого и золото-редкометаллического оруденения прямо противоположная, и в полиродовых образцах наблюдаются примеры замещения раннего арсенопирита, парагенетично-го с леллингитом, поздним (более низкотемпературным) арсенопиритом, парагенетичным арсенопириту (рис. 40, табл. 14).

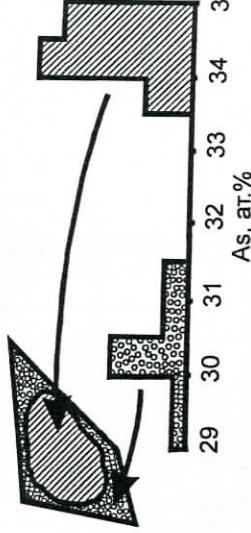


Рис. 40. Зональность состава кристалла арсенопирита на месторождении Школьное

Таблица 14. Характеристика неоднородности состава в кристалле арсенопирита из месторождения Школьное

Направление сканирования	Fe	As	S	$\Sigma$	Кристаллохимическая формула
Центр	34,3	47,2	19,1	100,5	$Fe_{1,00}As_{1,03}S_{0,97}$
	33,8	46,2	18,9	98,5	$Fe_{1,00}As_{1,02}S_{0,97}$
↓	34,1	46,9	19,1	100,1	$Fe_{1,00}As_{1,02}S_{0,97}$
	34,1	46,6	18,5	99,2	$Fe_{1,01}As_{1,03}S_{0,96}$
Край	35,0	40,5	22,4	97,9	$Fe_{1,01}As_{0,86}S_{1,12}$
	34,7	41,5	22,4	98,7	$Fe_{0,99}As_{0,88}S_{1,12}$
↑	34,0	43,2	21,4	98,6	$Fe_{0,99}As_{0,93}S_{1,08}$
	34,6	42,2	21,5	98,3	$Fe_{1,00}As_{0,91}S_{1,08}$
Край	35,2	42,8	22,1	100	$Fe_{1,00}As_{0,91}S_{1,09}$
	33,8	47,5	18,8	100,1	$Fe_{0,99}As_{1,04}S_{0,96}$
Край	34,1	46,0	19,3	99,5	$Fe_{1,00}As_{1,00}S_{0,99}$
	34,4	42,7	22,5	99,6	$Fe_{0,98}As_{0,91}S_{1,11}$
Центр	33,3	47,1	19,4	99,7	$Fe_{0,98}As_{1,03}S_{0,99}$
Край	35,3	38,8	25,0	99,1	$Fe_{0,98}As_{0,80}S_{1,21}$

Отметим, что появление арсенопирита с различающимися составами в пределах одного объекта, скорее всего, свидетельствует о кристаллизации двух его ассоциаций: с пиритом и с леллингитом. Разные ассоциации арсенопирита, как правило, являются продуктами разных процессов, на что необходимо обращать внимание при интерпретации генезиса месторождений. Например, на глубоких горизонтах месторождения Наталкинское установлен единичный факт присутствия высокомышьяковистого арсенопирита в пределах кристалла сернистого арсенопирита, типичного для Наталкинских руд. Состав арсенопирита приведен в табл. 15. Эта находка позволяет предполагать кристаллизацию более раннего высокотемпературных метаморфогенных флюидами аналогично [Sundblad et al., 1984] либо с постмагматическими флюидами гипотетического интрузива под месторождением Наталкинское.

Таблица 15. Состав двух срастающихся кристаллов арсенопирита обр. 20/6-5 из месторождения Наталкинское

Место анализа	Fe	As	S	$\Sigma$	Fe	As	S
Поздний кристалл	34,6	44,8	19,2	98,6	34,1	32,9	33,0
	34,7	44,9	19,3	98,9	34,1	32,9	33,0
	34,2	44,5	19,8	98,5	33,6	32,6	33,8
Ранний кристалл	33,6	49,3	17,3	100,2	33,4	36,6	30,0
	34,4	47,8	17,7	99,9	34,1	35,3	30,6

На месторождении Бутуычаг наблюдаются как ранние высокотемпературные ассоциации арсенопирита с леллингитом, так и поздние ассоциации арсенопирита с пиритом. В самые поздние стадии образовались относительно низкотемпературные жилы халцедоновидного кварца с вкрапленностью игольчатого арсенопирита сернистого состава в ассоциации с пиритом. Распределение содержаний As во всей выборке анализов арсенопирита имеет довольно сложный характер (рис. 41).

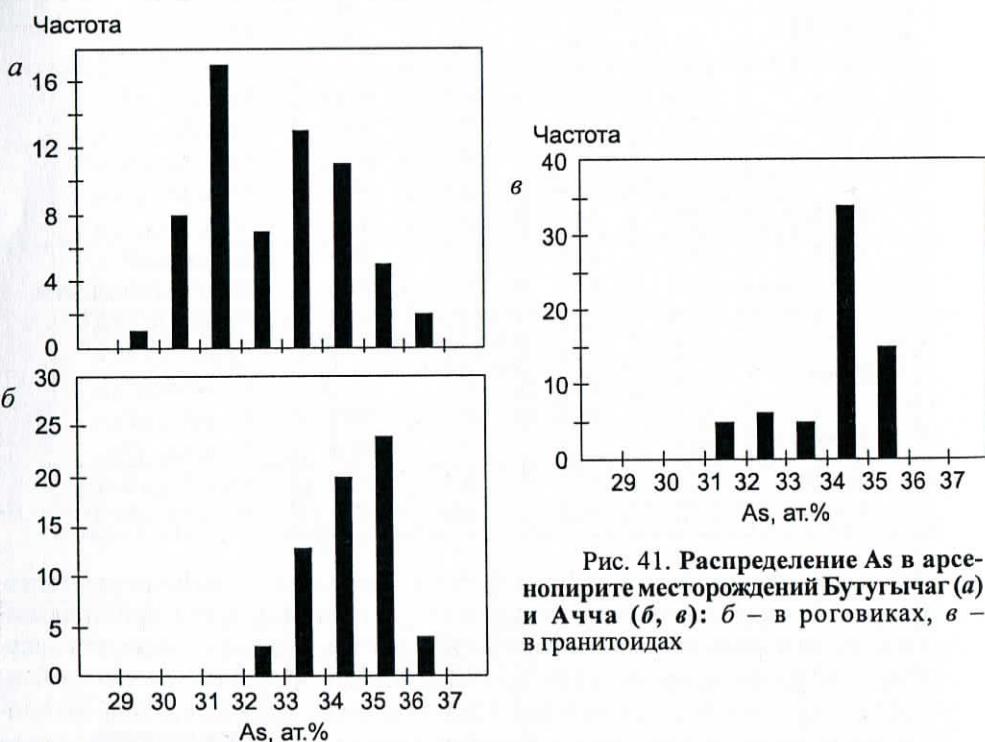


Рис. 41. Распределение As в арсенопирите месторождений Бутуычаг (а) и Ачча (б, в): б – в роговиках, в – в гранитоидах

Двух явно выраженных пиков, в отличие от ранее рассмотренных выборок по Пионерскому рудному узлу и месторождению Школьное, не фиксируется. Такой характер распределения можно объяснить более широкими вариациями физико-химических обстановок кристаллизации арсенопирита в пределах одного этапа.

Широкие вариации составов арсенопирита характерны для некоторых рудопроявлений региона (Обратный, Ясный, Мираж), где минерализация простран-

ственно и, вероятно, генетически связана с гранитоидами. Эти объекты недостаточно изучены, и пока нет геологических данных, уверенно обосновывающих для них несколько этапов оруденения, равно как и недостаточно материалов для отнесения их к одному типу оруденения. Изменения составов арсенопирита на рудопроявлениях отражены на рис. 42.

В олово-полиметаллических (серебро-полиметаллических) прожилках, локализованных в гранодиоритах штока Обратный (рудопроявление Обратный), содержание мышьяка в арсенопирите изменяется в пределах 30,6–36,6 ат.% (среднее – 33,5, D = 2,1, N = 105); в аналогичных прожилках из роговиков состав арсенопирита смешен в более сернистую область – 28,4–33,8 ат.% As (среднее – 31,5, D = 0,7, N = 145). На золото-редкометалльном рудопроявлении Ясный арсенопирит, локализованный в кварцевых прожилках в гранитах, содержит 29,8–35,8 ат.% As (среднее – 33,4, D = 1,5, N = 70); арсенопирит из прожилков в роговиках более сернистый по составу – 30,9–32,4 ат.% As (среднее – 31,9, D = 0,1, N = 38). На золото-редкометалльном рудопроявлении Мираж в кварцевых прожилках из роговиков состав арсенопирита в ассоциации с висмутовыми минералами изменяется от 31,8 до 36,2 ат.% As. На рудопроявлениях Ясный и Мираж в ороговиковых терригенных породах распространены также жилы халцедоновидного кварца с арсенопиритом, аналогичные наиболее поздним серебро-кварцевым жилам близповерхностного облика в Пионерском рудном узле. Состав арсенопирита из жил халцедоновидного кварца, так же как и в аналогичных жилах Пионерского рудного узла, имеет наиболее сернистый состав: 26,0–32,4 ат.% As (среднее – 29,8, D = 2,7, N = 51).

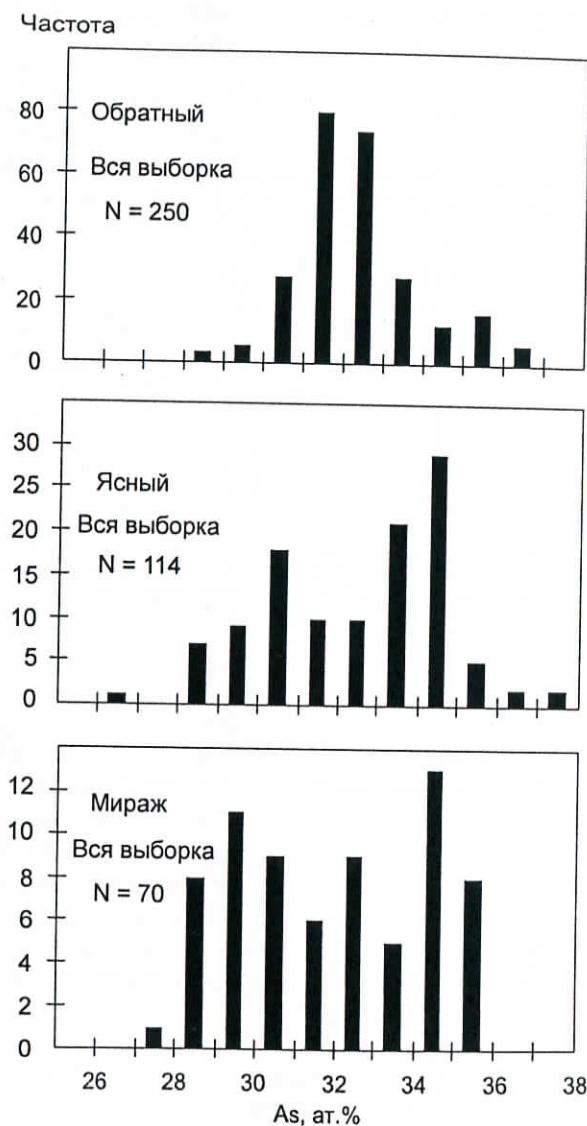


Рис. 42. Вариации состава арсенопирита на рудопроявлениях, приуроченных к гранитоидам

Таким образом, полимодальность состава арсенопирита и микроструктурные особенности, свидетельствующие о его эпигенетических преобразованиях, характерны для полигенных и полихронных месторождений. Достаточно распространенной причиной возникновения необычных ассоциаций (не соответствующих минералогическому образу определенных типов месторождений) во многих случаях был метаморфизм (температуры преобразования одних минералов или их ассоциаций в другие под действием только температуры не объясняют все наблюдаемые случаи метаморфизма руд в Верхне-Колымском регионе. Зачастую гидротермальные флюиды, мобилизующиеся при температурном метаморфизме, затушевывают все твердофазовые превращения, либо их реализация проходит по более сложным схемам.

## СОСТАВ АРСЕНОПИРITA В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СОПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ

Наиболее полная минералогическая характеристика арсенопирита разнотипной минерализации Верхояно-Колымской складчатой области приведена в работах Г. Н. Гамянина [2001], Г. А. Гринберга и др. [1970], И. С. Рожкова и др. [1971] и А. И. Холмогорова с соавторами [1977]. Приведенный фактический материал находится в хорошем согласии с нашими данными. Например, вся выборка анализов арсенопирита также характеризуется бимодальным распределением [Гамянин, 2001. Рис. 82, стр. 133]. К сожалению, авторами приводится либо слишком небольшие, либо вообще неопределенные (указывается только среднее значение отношения As:S) по объему выборки для статистической характеристики как отдельных месторождений (например, Восточное – 14, Чутулук – 19 и т. д.), так и металлогенических зон (например, Иньяля-Дебинская – 34, Альта-Тарынская – 71, Южно-Верхоянская – 107). Как показано выше, при характеристике сложных объектов с многоэтапным формированием руд или их метаморфизмом такое количество анализов не является представительным и не позволяет выявить все возможные ассоциации арсенопирита и причины их образования. На основе полученных результатов Г. Н. Гамянин [2001] делает вывод, что состав арсенопирита является неинформативным типоморфным признаком при рудноинформационном анализе. В целом, соглашаясь с данным выводом, подчеркнем, что детальный анализ физико-химической системы Fe – As – S и учет всех нюансов геологии отдельных месторождений показывает, что изучение состава арсенопирита дает наиболее интересную информацию об условиях образования разнотипного оруденения.

Авторами, для сравнения с данными по Верхне-Колымскому региону, были проанализированы образцы из месторождений, расположенных в соседних металлогенических провинциях. Полученные результаты приведены ниже.

### Месторождение Карапльвеем

Расположено на территории Центральной Чукотки, в пределах Чукотского террейна, сформированного морскими терригennыми отложениями нижнего,

среднего и верхнего триаса, общей мощностью 3000–3500 м [Гарфенов и др., 1993]. Нижнетриасовые породы несогласно запечатаны на подстилающих девонско-каменноугольных осадочных отложениях. Осадочные толщи террейна смыты в линейные складки северо-западного простирания шириной около 500 м, осложненные более мелкой складчатостью. Складчатые образования триаса несогласно перекрыты толщей вулканитов Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.

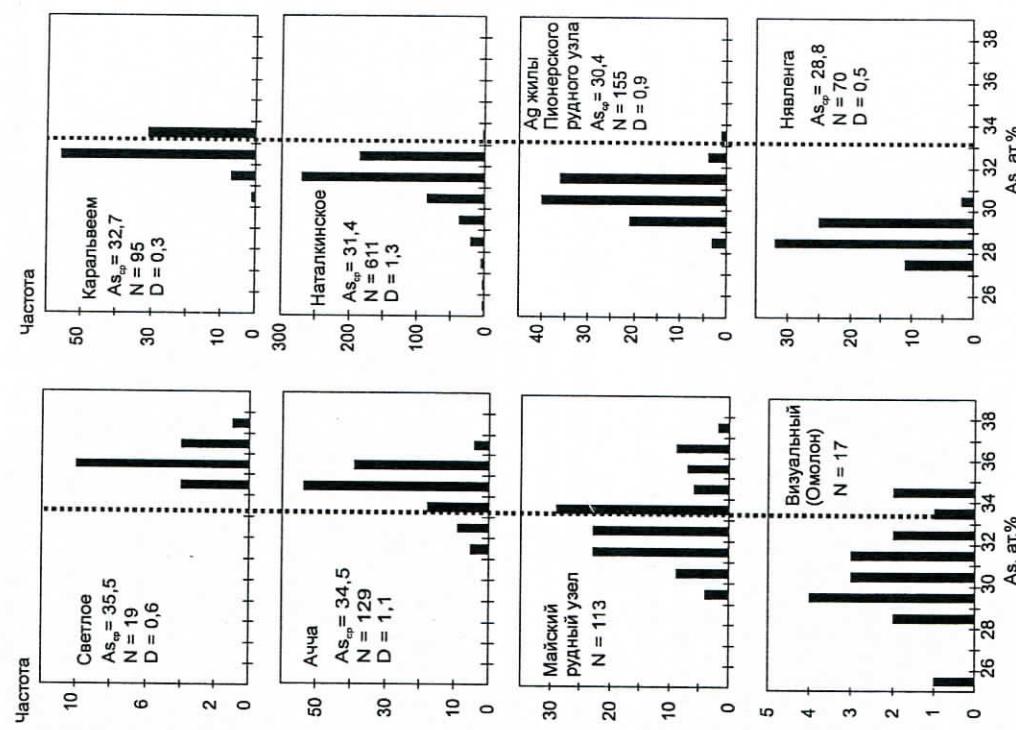


Рис. 43. Сопоставление состава арсенопирита типовых месторождений Верхне-Колымского региона с составом арсенопирита месторождений сопредельных территорий (Чукотка, Охотско-Чукотский вулканогенный пояс, Омолон)

Рудное поле сложено породами раннего, среднего и позднего триаса, которые представлены песчано-сланцевыми образованиями с туфогенным конкремиентом, иногда с обилием известковистых и сульфидных конкреций и повышенным содержанием углистого вещества. Вмешающие породы интродуцированы силлами габбро-диабазов раннетриасового возраста, раннемеловыми дайками гранодиоритов и диорит-порфиритов и позднемеловыми керсанититами и спес-

сартигами. Вся толща смягта в складки северо-западного направления и нарушена соклаждатыми сбросо-сдвигами, которые, по данным В. М. Ольшевского [1974, 1976], контролируют золотое оруденение. Вмешающие породы изменены в условиях зеленосланцевой фаации метаморфизма. Рудные зоны локализованы гравийным образом в пределах силлов габбро-диабазов, а также в зоне конституции системы полеречных и диагональных лестничных жил (относительно стоят из системы сложены в основном кварцем с гнездами арсенопирита. Руды силлов), которые встречаются хорошо образованы и имеют массивное однородное сложение, часто встречаются с щетками горного хрусталя и изометричными кристаллами зоны полости со щетками горного хрусталя и самородного золота, также лота. Из рудных минералов, кроме арсенопирита и самородного золота, также установлены пирит, пирротин, галенит, сфалерит, шеелит, мусковит, карбонаты, топаз и аквамарин. Золото крупное (до 1 см и более), интерстициальная, грубогаббитчатой, пластинчатой, комковидной и кристаллографически ограниченной формы. Пробность золота составляет 780–812‰.

С глубиной золото становится более мелким и часто в виде микровключения приурочено к арсенопириту. Арсенопирит месторождения Каульвеем на разведанном интервале характеризуется весьма узким диапазоном состава с содержанием As от 30,6 до 33,6 ат. % (среднее 32,7, D = 0,3, N = 95) (рис. 43), что соответствует составу арсенопирита из золото-кварцевых месторождений Верхне-Кольымского региона.

### Майский рудный узел

Расположен на территории Центральной Чукотки, в пределах Чукотского террейна, восточнее месторождения Каульвеем. Вмешающие осадочные породы Чукотского террейна охарактеризованы ранее. Магматические интрузивные образования в пределах рудного узла представлены Куженейским гранитоидным интрузивом раннемелового возраста, а также комплексом разновозрастных (ранний – поздний мел) субвулканических тел и даек лампрофиров, сиенит-порфиров, гранит-порфиров и риолитов [Сидоров и др., 1978]. Часть даек (гранодиорит- и гранит-порфирь) генетически связана с Куженейским массивом и являются дорудными. Абсолютный возраст гранитоидов, по данным И. А. Загрузиной, 110–90 млн лет. Кроющие вулканические комплексы Центрально-Чукотского сектора Охотско-Чукотского вулканогенного пояса по рубежу строением определены ими возраст 94–95 млн лет [Гибилов, Черепанова, 2001]. Магматические породы березитизированы и аргиллизированы. В структурном плане минерализация контролируется субмеридиональными, простиженными по падению и простирианию линейными зонами динамометаморфизма – кливажа, трещиноватости, смятия и будирования. Рудные зоны приурочены к наиболее пластичным (алевролиты, алевропелитовые сланцы) частям разреза флишистой осадочной толщи среднего (?) и верхнего триаса. Вместе с осадочными породами, метаморфизованные до стадии филлитов, слабо серicitизированы, карбонатизированы, графитизированы и неравномерно окварцированы. Все исследователи месторождения Майское выделяют два разно-временных комплекса рудных минеральных ассоциаций: редкометальный и

золоторудный [Сидоров и др., 1978; Гаврилов и др., 1986; Шило и др., [1992]. К минеральным ассоциациям раннего, редкометального комплекса, по данным Н. А. Шило с соавторами [1992], относятся: кварц-молибденитовая, кварц-вольфрамитовая, кварц-пирит-арсенопиритовая с касситеритом, кварц-халькопирит-пирротиновая, висмут-сульфотелуридная и, вероятно, галенит-сфалеритовая. Ко второму, золоторудному, этапу относятся две главные ассоциации: ранняя золото-пирит-арсенопиритовая (с тонкодисперсным золотом) и поздняя золото-кварц-антимонитовая с видимым золотом. Завершается процесс гипогенного рудообразования непродуктивными карбонат-кварцевыми и сульфат-карбонатными ассоциациями. Отмечается зональное распределение минеральных ассоциаций рудных комплексов. Так, редкометальные ассоциации развиты в центральной части месторождения, а золоторудные – на флангах. В целом золотое и редкометальное оруденение пространственно разобщены [Шило и др., 1992]. А. А. Сидоров и А. В. Волков [2001] считают, что в пределах Майского рудного узла доминирующее значение имеет постаккреционная эпигермальная минерализация при слабовыраженной до- и синаккреционной. Состав арсенопирита Майского рудного узла определяется в ограниченном объеме, не охватывая все возможные типы оруденения, и не является представительным в статистическом отношении, но мы приводим эту случайную выборку (см. рис. 43). Она характеризуется двумя максимумами составов арсенопирита: более выраженный максимум, аналогичный выборкам содержаний мышьяка в арсенопирите золото-кварцевых месторождений Верхне-Кольымского региона, и менее выраженный максимум, аналогичный составу арсенопирита золото-редкометального оруденения.

По последовательности образования ассоциаций арсенопирита и диапазону его составов месторождение Майское может быть сопоставлено с месторождением Школьное.

### Месторождение Светлое

Оловорудное месторождение Светлое входит в состав Северного рудного узла, который занимает восточную часть Иультинского горст-антклиниория в восточной части Центральной Чукотки, в области сочленения Чукотского террейна пассивной континентальной окраины с Охотско-Чукотским вулканогенным поясом. Месторождение относится к касситерит-силикатно-сульфидному типу и локализовано в пределах Северного рудного узла, расположенного на восточном замыкании Кузэквуньского антиклиниория. Рудное поле месторождения Светлое представляет собой блок, ограниченный со всех сторон разрывными нарушениями [Кулецов и др., 1988]. Вмешающие породы представлены песчано-сланцевыми отложениями пермского и ранне-среднетриасового возраста, слагающими положительную складчатую структуру. В составе пермских отложений преобладают глинистые сланцы и алевролиты, насыщенные углистым веществом и пиритом. Отложения триасового возраста сложены главным образом песчаниками и известковистыми песчаниками. Осадочные породы метаморфизованы невскрытым выступом Вешкапского массива. В пределах рудного поля представлены четыре разновозрастные группы даек (от ранних к поздним): лампрофирь, адамеллит-порфиры, гранит-порфиры и аплитовидные граниты [Кулецов и др., 1988], которые связываются с раннемеловым (120 млн

лет) и позднемеловым (90–100 млн лет) интрузивными комплексами. Рудные зоны месторождения имеют кулисное строение и представлены серией круто-падающих кварц-хлоритовых жил с многочисленными апофизами, образующих линейные штокверки в ороговиковых терригенных породах. Мощность жил до 1–2 м с мелкой вкрапленностью кассiterита и сульфидов. Наиболее ранние ассоциации: топаз-берилл-флюорит-мусковитовая, кассiterит-вольфрамитовая, арсенопирит-леллингитовая сменяются арсенопирит-кварцевой с мелкокристаллическим кассiterитом и самородным висмутом и далее станин-халькопиритовой с висмутином, сфалеритом, галенитом, пирротином и борнитом [Кулешов и др., 1988]. Наиболее поздними ассоциациями являются шеелит-флюорит-альбитовая и флюорит-кальцитовая. На месторождении, по данным исследователей, слабо проявленна стадийность, но отчетливо выражена минералогическая и геохимическая зональность относительно залегающего на глубине купола гранитов. Главным парагенезисом руд является арсенопирит + леллингит. Леллингит локализуется в центральной части агрегатов арсенопирита. Содержание мышьяка в арсенопирите имеет довольно узкий диапазон – от 34,2 до 37,3 ат.% ( $D = 0,5$ ,  $N = 19$ ) (см. рис. 43); содержание серы в леллингите составляет от 2,4 до 3,5 ат.% ( $N = 11$ ). Характер распределения мышьяка в арсенопирите месторождения Светлое более всего соответствует арсенопириту кассiterит-кварцевой минерализации Верхне-Колымского региона. Температурный интервал отложения наиболее ранней ассоциации, измеренной по включениям в берилле, составляет 200–435°C. Температурный интервал арсенопирит-леллингитовой ассоциации, измеренный по включениям вмещающего кварца, 220–325°C.

### Рудопроявление Визуальное

Расположено в Омолонском кратонном террейне, в его краевой части, в пределах перивулканической зоны постакреционного Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Территория района сложена архейскими биотитовыми и гранат-биотитовыми плагиогнейсами, которые перекрыты карбонатно-терригенными породами протерозойского возраста. Выше залегают породы девонского возраста (кедонская серия), среди которых преобладают риолиты, дациты и их туфы. Девонские вулканиты перекрыты пермскими терригенно-осадочными отложениями. Девонский вулканизм сопровождался и интрузивной деятельностью с преобладающими гранодиоритами. Палеозойские образования Омолонского кратонного террейна перекрыты меловыми вулканитами Охотско-Чукотского вулканогенного пояса преимущественно андезибазальтового состава.

Рудные зоны локализованы в карбонатно-терригенной толще протерозойского и вулканитах девонского возраста и представлены серией жил кварц-карбонатно-полисульфидного состава мощностью не более 0,5 м. По данным Н. Е. Саввы [1998], это жилы выполнения с прожилково-брекчевыми и кокардовыми текстурами с вкрапленным и гнездовым распределением рудных минералов. Содержание мышьяка в арсенопирите изменяется в интервале от 24,5 до 34,9 ат.% (см. рис. 43), но количества анализов ( $N = 18$ ) при таком разбросе значений недостаточно для оценки характера распределения и интерпретации данных. Можно лишь предполагать, что современный облик минерализации на рудопроявлении был сформирован в несколько геологических этапов.

### Месторождение Нявленга

Локализовано в вулканитах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, перекрывающих Вилигинский террейн пассивной континентальной окраины. Рудные зоны приурочены к центральной части вулкано-тектонической депрессии и контролируются узлами пересечений разломов субмеридионального, северо-восточного и субширотного простирания. В обрамлении вулканоструктуры расположены более молодые гранитоиды, с которыми связано молибденовое и полиметаллическое оруденение. Месторождение Нявленга представлено метасоматическими залежами и жилами хлорит-кварцевого, иногда с адуляром, и кварцевого состава, локализованными в пропилитизированных андезитах и кварц-серicit-пирофиллитовых метасоматитах, развитых по кластолавам риолитов [Савва, Петров, 1996]. Строение руд колломорфно- и неясно-полосчатое, однородное и брекчиеобразное. Рудная минерализация представлена пирит-арсенопиритовой ассоциацией, полиметаллической (с джемсонитом, борнитом, виттихинитом) и ассоциацией минералов серебра (фрейбергит, акантит, самородное серебро и кюстелит). Установлен ряд признаков «реювенации» рудообразующего процесса [Сидоров, Гончаров, 1999]. Развитие более поздней гранат-эпидот-кварцевой ассоциации, сопровождающееся укрупнением срастаний пирита и самородного серебра. Молибденит в рудах, вероятно, образовался позднее полиметаллической и сереброминеральной ассоциаций. Более высокотемпературные ассоциации являются наложенными и, по-видимому, связаны с поздним гранитоидным магматизмом.

Наличие наложенных высокотемпературных ассоциаций дает основание предполагать сложный характер распределения составов арсенопирита (аналогично месторождению Игуменовское), однако содержание мышьяка в нем [Савва, Петров, 1996] характеризуется одним максимумом в интервале 27,1–30,7 ат.% (среднее 28,8,  $D = 0,5$ ,  $N = 70$ ) (см. рис. 43). Такая ситуация может быть обусловлена несколькими причинами: 1) гидротермальный метаморфизм не привел к перекристаллизации арсенопирита; 2) гидротермальный метаморфизм руд был распространен не повсеместно, а только на локальных участках; 3) ассоциации арсенопирита целиком образовались в поздние, более высокотемпературные этапы.

### ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ АРСЕНОПИРИТА КАК ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

Сразу после выхода в свет работы У. Кречмара и С. Д. Скотта [Kretschmar, Scott, 1976] появился ряд публикаций по использованию арсенопирита как геотермометра для оценки температуры рудообразования [Berglund, Ekström, 1980; Sundblad et al., 1984; Sharp et al., 1985]. Заманчивая возможность получения действенного геохимического инструмента на практике оказалась не такой уж безупречной.

На наиболее ранней работе С. Берглунда и Т. К. Экстрёма [Berglund, Ekström, 1980] на стратиформных метаморфизованных полиметаллических месторож-

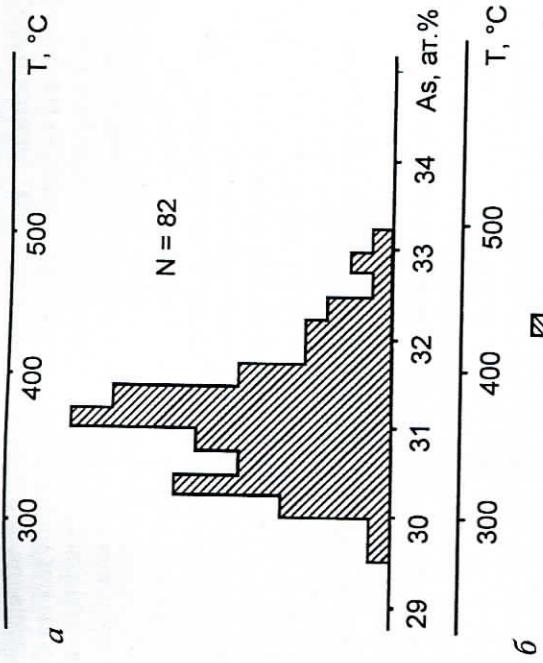


Рис. 4.4. Состав арсенопирита из хлоритовой (а) и биотитовой (б) метаморфических зон [Sundblad et al., 1984]

Линий равновесия арсенопирит + пирротин к более мышьяковистым составам арсенопирита при относительно низких температурах. По их мнению, применение арсенопиритового геотермометра возможно только к рудам метаморфического происхождения (зеленосланцевой и амфиболитовой фации низшей ступени). В то же время приведенный состав арсенопирита ряда гидротер-

дениях, локализованных в метавулканических и метаосадочных породах докембрийского возраста, исследовались сферолиты и арсенопирит с целью определить Р-Т условия рудообразования. Использование этих минералов авторы аргументируют тем, что их состав стабилизируется при наивысшем пике метаморфизма и регressive процессы влияния на состав уже не оказывают. Арсенопирит на месторождениях ассоциирует с пирритом и пирротином. Содержания мышьяка в арсенопирите колеблются в интервале 30,3–34 ат.%. Ассоциация арсенопирита с леппингитом не отмечается. По данным авторов, арсенопирит, срастающийся с пирротином, имеет относительно повышенное содержание мышьяка и локализуется, как правило, за пределами рудного тела во вмещающих породах. Авторы связывают колебание состава арсенопирита в ука-занных интервалах с вариациями активности серы, о чем свидетельствует разнообразие ассоциаций арсенопирита ( $\text{Asp} + \text{Py} + \text{Po}$ ,  $\text{Asp} + \text{Py}$ ,  $\text{Asp} + \text{Po}$ ). Температуры, оцененные по составу арсенопирита [Kreischmar, Scott, 1976], составляют 360–475°C. Давление, оцененное по сферлитовому геобарометру, составляет 5–7 кбар. Влияние давления на состав арсенопирита определялось путем сопоставления его состава с железистостью сосуществующего сфалерита. Авторами получена неоднозначная картина, и в большей степени они склоняются к мнению, что такое влияние отсутствует. Оценка температуры минералообразования по составу арсенопирита возможна лишь приблизительно.

В работе К. Сандблада с соавторами [Sundblad et al., 1984] проанализирован арсенопирит из семи месторождений массивных сульфидов Шведских Каледонид. Исследователи выбрали арсенопирит как индивидуальный, так и в срастаниях с пирротином, и существенных различий в составе арсенопирита не обнаружили. А вот повышенное содержание элементов-примесей в арсенопирите, по мнению авторов, существенно искажает температуру, определяемую с помощью арсенопирита. Наиболее значимым для применения арсенопирита в качестве геотермометра оказалось исследование его состава в сульфидных залежах, локализованных в различных метаморфических зонах. На примере ряда месторождений Шведских Каледонид превосходно показано, что арсенопирит (в ассоциации с пиритом) в более высокотемпературной биотитовой зоне имеет более мышьяковистый состав, чем в хлоритовой (рис. 4.4). Это согласуется с экспериментальными данными, проиллюстрированными на диаграмме (см. рис. 26), где с повышением температуры растет уровень содержания мышьяка в арсенопирите.

Как уже отмечалось, З. Д. Шерп с соавторами [Sharp et al., 1985] анализирует влияние давления на положение линий равновесия арсенопирита и сосуществующих фаз в системе  $\text{Fe} - \text{As} - \text{S}$ . Расчеты показали, что увеличение давления будет смещать линии равновесия в сторону более высокой активности серы. Возрастание давления будет уменьшать содержание мышьяка в арсенопирите, сосуществующем с леллингитом, и будет увеличивать верхний предел устойчивости сосуществующих арсенопирита и пирита в расчете  $14^{\circ}\text{C}/\text{kбар}$ . Для гидротермальных месторождений в условиях невысоких давлений этим влиянием можно пренебречь, в то время как для метаморфогенных месторождений с этим фактором надо считаться. Авторы указывают на многочисленные противоречия в оценках температур по арсенопиритовому геотермометру, особенно для гидротермальных месторождений. Выдвинуто предположение, что переход гексагонального пирротина в моноклинный мог быть причиной сме-

мальных объектов Боливии, Португалии и США из олово-вольфрамовых месторождений, массивных сульфидных золота в метавулканических месторождениях делится на отдельные множества соответственно парагенетической ассоциации арсенопирита и типу месторождения (рис. 45), что вполне согласуется с нашими данными.

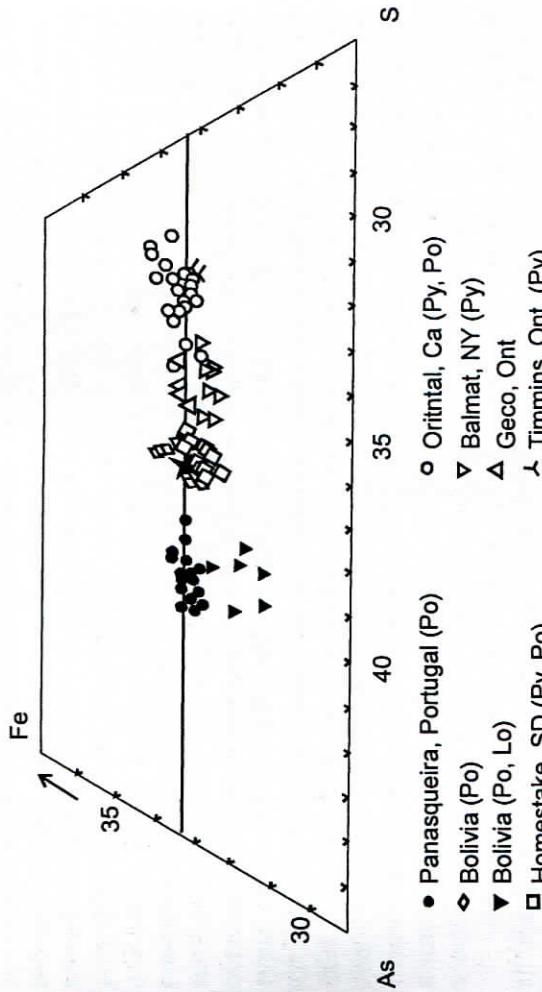


Рис. 45. Состав арсенопирита из месторождений Боливии, Португалии, США по данным З. Д. Шерпа и др. [Sharp et al., 1985]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение составов природных фаз системы Fe – As – S на месторождениях Верхне-Кольымского региона убедительно показало их высокую генетическую информативность и логичность интерпретации результатов на основе основополагающих экспериментальных и теоретических работ Л. Кларка [1966], П. Б. Бартона [Barton, 1969], У. Кремара и С. Д. Скотта [Kretschmar, Scott, 1976], П. Б. Бартона и Б. Д. Скиннера [1982], А. Дж. Холла [Hall, 1986]. Привлечение дополнительной информации по распространности ассоциаций арсенопирита дает ключ к расшифровке эволюции сульфидной составляющей руд большинства месторождений региона.

Наиболее важный вывод состоит в том, что ассоциации с арсенопиритом на всех месторождениях и во вмещающих породах образовались не ниже 250±50°C. Это пороговое значение особенно показательно при изучении низкотемпературного прогрессивного регионального метаморфизма и акцессорной сульфидной минерализации во вмещающих породах. Ни в одном случае арсенопирит не образуется синтетично с метаморфогенным пиритом в зеленосланцево измененных терригенных породах и является обычным минералом, ассоциирующим с акцессорным пиритом роговиков.

Вся выборка составов арсенопирита образует два максимума: один в области составов с соотношением S/As > 1, а второй в области S/As < 1. Эти максимумы соответствуют положению кривых двухфазового равновесия по сечению пирит – леллингит в системе Fe – As – S. Пик в сернистой области принадлежит арсенопириту, забуферированному пиритом, а пик в мышьяковистой области принадлежит арсенопириту, забуферированному леллингитом.

Для минерализации близповерхностного генезиса (серебро-кварцевых, серебро-полиметаллических, молибденит-кварцевых, связанных с субвуликаническими штоками и т. п.) характерен арсенопирит высокосернистого состава, причем, по-видимому, ассоциации с арсенопиритом образуются тогда, когда максимальная температура рудообразования превышает 200–250°C. В золото-кварцевых месторождениях состав арсенопирита близок к стехиометрическому, а для золото-редкометаллических и кассiterит-кварцевых типично высокое содержание мышьяка в арсенопирите. Данные закономерности существенно не зависят от территорииального расположения месторождений и состава вмещающих пород. Например, состав арсенопирита золото-кварцевых месторождений на Чукотке (Каралыбесем) и в Верхне-Кольымском регионе (Наталкинское) идентичен, а значит, состав арсенопирита все-таки можно использовать как один из признаков в рудноинформационном анализе.

В соответствии с фазовой диаграммой в простой эволюционирующей в направлении снижения температуры минеральной системе, характерной для золото-кварцевых или золото-редкометаллических месторождений, образуется только одно множество составов арсенопирита: либо в сернистой области, либо в мышьяковистой. В более неустойчивых, более открытых близповерхностных условиях состав арсенопирита не был жестко забуферирован и мог существенно колебаться при изменении термодинамических параметров. Это проявилось в изменениях средних значений составов арсенопирита и в более высоких значениих дисперсий.

Наличие двух (и более) множеств составов арсенопирита на одном месторождении или даже в одном образце позволяет поставить вопрос о полигенапностости (или полистадийности) рудообразования на данном объекте с резкой смешанной каких-либо физико-химических параметров. Температурные и гидротермальные воздействия на фазы системы Fe – As – S фиксируются по наличию псевдоморфоз, неравновесных мелкозернистых агрегатов минералов в зонах эпигенетического преобразования или закономерного изменения состава первичных фаз и образования новых. Поведение фаз системы Fe – As – S (полимодальность состава, температурные и гидротермальные преобразования) на месторождениях в сочетании с геологическими данными позволяет успешно реконструировать гидротермальный процесс на сложных полифазационных объектах.

## ЛИТЕРАТУРА

- Акинин В. В., Воротин С. В., Гельман М. Л., Леонова В. В. SHRIMP-датирование метаморфических ксенолитов из лампрофири на золоторудном месторождении Дегдекан: к истории преобразования континентальной земной коры в Аян-Юряхском антиклинарии (Яно-Кольмская складчатая система) // Геодинамика,магматизм и минераге-

ния континентальных окраин Севера Пацифики : Материалы Всерос. совещ., посвящ. 90-летию акад. Н. А. Шишло. Магадан, 3–6 июня 2003 г. : в 3 т. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2003. – Т. 2. – С. 142–146.

Алексеева А. К. К оценке золотоносности разрезов черносланцевых формаций // Разведка и охрана недр. – 1993. – № 5. – С. 13–16.

Альмасовский А. В. Пираргирит из плутонического золоторудного месторождения Дорожное на Северо-Востоке СССР // Рудные месторождения Дальнего Востока – минералогические критерии прогноза, поиска и оценки. – Владивосток : ДВГИ ДВО РАН, 1991. – С. 91–92.

Архипов Ю. В., Парфенов Л. М. Об Альчинской зоне пологих дислокаций // ДАН СССР. – 1980. – Т. 250. – № 1. – С. 155–158.

Бартон П. Б. (млр.), Скиннер Б. Д. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. – М. : Мир, 1982. – С. 238–327.

Блондан Б. А., Бокулев А. А. Геохимия сульфидов метаморфизованных углеродистых пород Сангилены (Юго-Восточная Тува) // Геохимия. – 1984. – № 11. – С. 1788–1791.

Бородав Ю. С., Мозгова Н. Н. Об изоморфном замещении серы в пирите мышьяком и сурьмой // Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений. – Л. : Наука, 1974. – С. 3–12.

Бортников Н. С. О достоверности арсенопирита и арсенопирит- сфалеритового геотермометров // Геол. рудн. месторожд. – 1993. – Т. 35. – № 2. – С. 177–191.

Бурянова Е. З. Термодинамический аспект условий образования главнейших минералов мышьяка в осадочных породах // Зап. ВМО. – 1977. – № 3. – С. 302–314.

Васильев М. В. Типовые уравнения аппроксимации и прогнозирования кривых фазового равновесия в двойных системах и на полигермических разрезах диаграмм состояния тройных систем // Изв. АН СССР. Сер. Неогр. материалы. – 1979. – Т. 15. – Вып. 1. – С. 91–95.

Васильев М. В. К вопросу о методах расчета диаграмм состояния // Журн. физ. химии. – 1983. – Т. 57. – Вып. 9. – С. 2141–2145.

Воронин С. В. Соотношение оруденения и даек на месторождении Дегдекан // Геол. рудн. месторожд. – 1988. – № 4. – С. 30–37.

Воронин С. В. Метаморфогенное золото-кварцевое оруденение Верхне-Колымского региона и анализ закономерностей размещения месторождений методами ГИС : автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. – Магадан, 2005. – 42 с.

Воронин С. В., Ньюберри Р. Дж.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  датировки золотого оруденения в Штурмовском рудном узле // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий : в 3 т // Материалы XI сес. Сев.-Вост. отд-ния ВМО «Региональная науч.-практик. конф.», посвящ. 100-летию со дня рождения Ю. А. Билибина» (Магадан, 16–18 мая 2001 г.). Т. 2. Металлогения. – Магадан : СВКНИИ ДВО АН СССР, 1989. – С. 159–162.

Воронин С. В., Акинин В. В., Махоркина Т. И. Преобразование пирита в пирротин при метаморфизме территиенных пород верхоянского комплекса (Северо-Восток России) : приложение к генезису золоторудных месторождений // Докл. РАН. – 1993. – Т. 330. – № 6. – С. 733–735.

Воронин С. В., Еремин Р. А., Тюкова Е. Э., Шахтыров В. Г. Новые материалы по структуре и минералогии Омчакского узла // Геохимия и минералогия рудных месторождений Северо-Востока СССР. – Магадан : СВКНИИ ДВО АН СССР, 1989. – С. 67–86.

Воронин С. В., Шарифутдинов В. М., Тюкова Е. Э. Аномалии петромагнитных параметров, обусловленные сульфидной минерализацией, при прогнозе оруденения в Яно-Колымском золотоносном поясе // Тихоокеан., геол. – 2000. – Т. 19. – № 5. – С. 91–104.

Гаврилов А. М., Новожилов Ю. И., Сидоров А. А. О принадлежности золото-мышьяково-сульфидной минерализации к формации «вкрашенных сульфидных руд с тонкодисперсным золотом» // Тихоокеан., геол. – 1986. – № 3. – С. 108–111.

Гамянин Г. Н. Минералогические аспекты формационно-генетического анализа золоторудных месторождений Верхояно-Колымской складчатой области : автореф. дис. ... д-ра геол.-минер. наук. – М., 1991. – 50 с.

- Гамянин Г. Н. Минералого-генетические аспекты золотого оруденения Верхояно-Колымских мезозоид. – М. : ГЕОС, 2001. – 221 с.
- Гамянин Г. Н., Лескова Н. В. Состав ранних сульфидов золоторудных проявлений // С. 70–85.
- Гамянин Г. Н., Лыхина Л. И., Ni-Co-арсениды и сульфоарсениды золоторудкомплексных месторождений Восточной Якутии // Зап. ВМО. – 2000. – № 5. – С. 43–50.
- Гамянин Г. Н., Горячев Н. А., Бахарев А. Г. и др. Условия зарождения и эволюции гранитоидных золоторудно-магматических систем в мезозоидах Северо-Востока Азии. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2003. – 196 с.
- Гедько М. И. Позднекорская Уяндинско-Ясачненская островная дуга // Геотектоника. – 1988. – № 3. – С. 88–100.
- Гончаров В. И. Гидротермальное рудообразование в краевых вулканогенных поясах. – М. : Наука, 1983. – 215 с.
- Гончаров В. И., Воронин С. В., Сидоров В. А. и др. Нагалкинское золоторудное месторождение. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2002. – 250 с.
- Гринберг Г. А., Бахарев А. Г., Гамянин Г. Н. и др. Гранитоиды Южного Верхояня. – М. : Наука, 1970. – 216 с.
- Жабин А. Г., Кременецкий А. А. Рудоконцентрирующий геохимический барьер как функция пирит-пирротинового превращения // Отч. геол. – 1993. – № 1. – С. 71–80.
- Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов // Геол. рудн. месторожд. – 1967. – № 5. – С. 75–89.
- Загрузина И. А. Геохронология мезозойских гранитоидов Северо-Востока СССР. – Зотов А. В., Лаптутина И. П., Чичагов А. В. Мышиковистый пирит из термальных источников о. Кунашир // Геол. рудн. месторожд. – 1972. – № 1. – С. 125–131.
- Кларк Л. Фазовые отношения в системе Fe–As–S // Проблемы эндогенных месторождений. – М. : Мир, 1966. – Вып. 3. – С. 160–250.
- Козлов Вл. К., Тюкова Е. Э., Козлов Вик. К., Борхадзе В. Я. Субсолидусные фазовые взаимоотношения арсенопирита ниже 400°C в псевдобинарной системе пирит – леллингит. – Магадан, 1986. – 26 с. – Деп. в ВИНИТИ 26.06.86, № 5171.
- Кокин А. В. Южно-Верхоянский мышьяковый геохимический феномен // ДАН СССР. – 1984. – Т. 277. – № 1. – С. 206–209.
- Кокин А. В., Кокина Т. И. Региональные klariki (геофон) пород юго-восточной Якутии // Топоминералогия и типоморфизм минералов. – Якутск : ЯФ СО АН СССР, 1988. – С. 114–124.
- Колонин Г. Р., Пальянова Г. А., Широносова Г. П. Устойчивость и растворимость арсенопирита в гидротермальных растворах // Геохимия. – 1988. – № 6. – С. 843–855.
- Кольцов А. Б. Фазовые соотношения и растворимость в системе Fe – As – S – H<sub>2</sub>O при температуре до 300°C // Вестн. ЛПУ. – 1983. – № 12. – С. 10–17.
- Костюк И., Минчева-Степанова Й. Сульфидные минералы. – М. : Мир, 1984. – 279 с.
- Котляр И. Н., Жуланова И. Л., Русакова Т. Б., Гагиева А. М. Изотопные системы магматических и метаморфических комплексов Северо-Востока России. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2001. – 319 с.
- Кременецкий А. А., Латидус А. В., Скрыбин В. Ю. Геолого-geoхимические методы глубинного прогноза полезных ископаемых. – М. : Наука, 1990. – 221 с.
- Кульгурд Г. А., Приставко В. А., Плянкевич А. А. Геолого-структурные и минералого-геохимические особенности олово-вольфрамового месторождения Светлого (Чукотка) // Тихоокеан. геол. – 1988. – № 4. – С. 65–76.
- Ларин Н. И. О некоторой закономерности в распределении месторождений золота верхней правобережной части Колымского бассейна // Материалы по геол. и полезн.ископ. Северо-Востока СССР. – Магадан : Сов. Колымы, 1949. – Вып. 7. – С. 130–132.

*Легенда Нера-Бохапчинской серии листов Государственной геологической карты Российской Федерации м-ба 1 : 200 000 / под ред. В. Г. Шахтырова. – 2-е изд. – Магадан : ГП «Магадангеология», 1999.*

*Мурзин В. В., Семенкин В. А., Суставов С. Г. и др. Неэквивалентные позиции атомов железа в золотосодержащем арсенопирите по данным мессбауэровской спектроскопии // Геохимия. – 2003. – № 8. – С. 893–901.*

*Ньюберри Р. Дж., Лейер П. У., Ганз П. Б. и др. Предварительные аргон-argonовые данные по хронологии магматизма и рудоотложения на Северо-Востоке России (Магаданская область) и Аляске (п-ов Сьюард) // Золотое оруденение и гранитоидный магматизм Северной Пацифики : тез. докл. Всерос. совещ. Магадан, 4–6 сент. 1997 г. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 1997. – С. 159–161.*

*Ньюберри Р. Дж., Лейер П. У., Ганз П. Б. и др. Предварительный анализ хронологии мезозойского магматизма, тектоники и оруденения на Северо-Востоке России с учетом датировок  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  и данных по рассеянным элементам изверженных и оруденелых пород // Золотое оруденение и гранитоидный магматизм Северной Пацифики : в 2 т. Т. 1. Геология, геохронология и геохимия : Тр. Всерос. совещ. Магадан, 4–6 сент. 1997 г. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2000. – С. 181–205.*

*Ольшевский В. М. Некоторые закономерности локализации золота в малосульфидных жилах Западной Чукотки // Колыма. – 1974. – № 11. – С. 39–42.*

*Ольшевский В. М. Минеральные ассоциации золоторудных жил Мало-Ануйского района // Колыма. – 1976. – № 6. – С. 46–48.*

*Омото Х., Рай Р. О. Изотопы серы и углерода // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. – М. : Мир, 1982. – С. 405–450.*

*Пальянова Г. А., Колонин Г. Р. Термодинамический анализ устойчивости арсенопиритсодержащих минеральных ассоциаций в гидротермальных условиях / 2-й Всесоюз. симп. «Термодинамика в геологии». – Свердловск, 1988. – Т. 2. – С. 95–96.*

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

*Парфенов Л. М., Натапов Л. М., Соколов С. Д., Цуканов Н. В. Террейны и аккреционная тектоника Северо-Востока Азии // Геотектоника. – 1993. – № 1. – С. 68–78.*

*Пляшкевич А. А. Минералогия и геохимия олово-серебро-полиметаллических месторождений Северо-Востока России. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 2002. – 72 с.*

*Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. – М. : Наука, 1968. – 288 с.*

*Рихтер Т. Л. К вопросу о сульфотеллуридах висмута и их искусственных аналогах // Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. – М. : Наука, 1967. – С. 21–38.*

*Рожков И. С., Гринберг Г. А., Гамянин Г. Н. и др. Позднемезозойский магматизм и золотое оруденение Верхне-Индигирского района. – М. : Наука, 1971. – 238 с.*

*Русакова Т. Б., Котляр И. Н. Геохронология гранитоидных комплексов Главного Колымского батолитового пояса (Северо-Восток России) // Тихookeан. геол. – 2003. – Т. 22. – № 1. – С. 3–17.*

*Савва Н. Е. Самородное золото коренных источников бассейна верхнего течения р. Колымы // Минералы и минеральные парагенезисы горных пород и руд Северо-Востока СССР. – Магадан : СВКНИИ ДВНЦ АН СССР, 1986. – С. 53–59.*

*Савва Н. Е., Петров С. Ф. Дифференциация золото-серебряного и серебряного оруденения на примере эпимеральных месторождений Северо-Востока России // Минералогия и генетические особенности месторождений золота и серебра. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 1996. – С. 7–26.*

*Савва Н. Е., Прейс В. К. Атлас самородного золота Северо-Востока СССР. – М. : Наука, 1990. – 292 с.*

*Савва Н. Е., Пляшкевич А. А., Петров С. Ф. Пояснительная записка к топоминералогической карте серебра Северо-Востока России м-ба 1 : 5 000 000. – Магадан : СВКНИИ ДВО РАН, 1998. – 130 с.*

*Салоп Л. И. Метаморфизм рудных минералов в пиритизированных толщах северной части Байкальской горной области // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1954. – № 1. – С. 40–54.*

*Сахарова М. С., Калиткина Н. А. Исследование процесса образования теннантита и энаргита при нагревании халькопирит-арсенопиритовых руд // Вестн. МГУ. Сер. 4. – 1970. – № 6. – С. 50–58.*

*Сахарова М. С., Кривицкая Н. Н. Об арсенопирите как индикаторе условий рудообразования // Тр. музея им. Ферсмана. – 1969. – Вып. 19. – С. 210–217.*

*Сидоров А. А., Волков А. В. Источники рудного вещества и условия формирования золоторудных месторождений Северо-Востока России // Докл. РАН. – 2001. – Т. 376. – № 5. – С. 1–4.*

*Сидоров А. А., Гончаров В. И. О типах и масштабах реовенации при гидротермальном рудообразовании // Докл. РАН. – 1999. – Т. 368. – № 4. – С. 518–521.*

*Сидоров А. Ф., Рудашевский Н. С. Диагностика структур распада твердых растворов минералов с помощью микрозонда // Зап. ВМО. – 1979. – № 5. – С. 607–615.*

*Сидоров А. А., Еремин Р. А., Василенко В. П. и др. Геолого-структурные и минералогические особенности проявления золото-мышьяк-сурымянной формации // Материалы по геол. и полезн. ископ. Северо-Востока СССР. – Магадан : Кн. изд-во, 1978. – Вып. 24. – С. 98–111.*

*Скорняков П. И. Псевдоморфозы пирротина по пириту // Колыма. – 1947. – № 2. – С. 26–29.*

*Скорняков П. И. Контактовые минералы в кварцево-золоторудных жилах из бассейна ручья Игуменовского на Колыме // Материалы по геол. и полезн. ископ. Северо-Востока СССР. – Магадан : Сов. Колыма, 1949. – Вып. 7. – С. 53–58.*

*Скотт С. Д. Использование сфалерита и арсенопирита для оценки температур и активностей серы в гидротермальных месторождениях // Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. – Новосибирск : Наука, 1984. – С. 41–49.*

*Степанов В. А. Зональность золото-кварцевого оруденения Центральной Колымы (Магаданская область, Россия). – Владивосток : Дальнаука, 2001. – 68 с.*

*Таланцев А. С. О достоверности определения температур гидротермального минералообразования методом гомогенизации первичных включений // Зап. ВМО. – 1981. – № 3. – С. 266–277.*

*Таланцев А. С., Ильясова Л. К. Определение равновесности составов сосуществующих доломита и кальцита с помощью микроанализатора // Тр. Ин-та геол. и геохим. Урал. науч. центра АН СССР. – 1979. – Вып. 143. – С. 51–55.*

*Тектоника, геодинамика и металлогенез территории Республики Саха (Якутия) / под ред. Л. М. Парфенова, М. И. Кузьмина. – М. : МАИК «Наука/Интерperiодика», 2001. – 571 с.*

*Тиблов И. В., Черепанова И. Ю. Геология севера Чукотки – современное состояние и проблемы. – М. : ГЕОС, 2001. – 94 с.*

*Тюкова Е. Э. Парагенезисы арсенопирита как индикаторы генетических особенностей минералообразования : тез. докл. VII съезда ВМО. – Л. : Наука, 1987. – С. 77.*

*Тюкова Е. Э. Минерало-генетические особенности месторождений Пионерского рудного узла (Северо-Восток СССР) : в 2 ч. – Магадан : СВКНИИ ДВО АН СССР, 1989. – Ч. 1. – 58 с. ; Ч. 2. – 36 с.*

*Тюкова Е. Э., Ворошин С. В. Об устойчивости арсенопирита при температуре ниже 300°C // Докл. РАН. – 2004. – Т. 399. – № 3. – С. 392–396.*

*Тюкова Е. Э., Козлов Вл. К. Новая инвариантная точка в системе Fe – As – S. – Магадан, 1986. – 12 с. – Деп. в ВИНТИ 26.06.86, № 5141.*

*Тюкова Е. Э., Махоркина Т. И. Арсенопирит: зависимость параметров кристаллической структуры от состава // Зап. ВМО. – 1990. – Вып. 1. – Ч. 119. – С. 93–97.*

*Удодов Ю. Н. Экспериментальное исследование системы Fe – S в гидротермальных условиях : автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. – Новосибирск, 1969. – 21 с.*

*Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. – М. : Наука, 1977. – 250 с.*

- Фирсов Л. В.** Перекристаллизация кварца и золота в жилах Родионовского месторождения // Тр. ВНИИ-1. Сер. геол. – Магадан, 1956. – Вып. 11. – С. 56–64.
- Фирсов Л. В.** Структура, морфология, минералогия и оруденение Игуменовского золоторудного месторождения // Там же. – 1958. – Вып. 33. – С. 191–262.
- Фирсов Л. В.** О возрасте месторождения Восточного // Там же. – 1959. – Вып. 56. – С. 64–72.
- Фирсов Л. В.** Золото-кварцевая формация Яно-Колымского пояса. – Новосибирск : Наука, 1985. – 214 с.
- Флеров Б. Л.** Оловорудные месторождения Яно-Колымской складчатой области. – Новосибирск : Наука, 1976. – 284 с.
- Флеров Б. Л.** Олово-полиметаллическое оруденение юго-востока Якутии. – Якутск : ЯФ СО АН СССР, 1984. – С. 6–21.
- Холмогоров А. И., Яковлев Я. В., Жданов Ю. Я.** Типохимизм арсенопиритов Восточной Якутии // Минералы эндогенных образований Якутии. – Якутск, 1977. – С. 67–77.
- Чевычелов В. Ю.** Экспериментальное изучение системы Ag–Sb–S при 100–400°C в гидротермальных условиях : дис. ... канд. геол.-минер. наук. – М., 1980. – 196 с.
- Чехов А. Д.** Тектоника Иньяли-Дебинского синклиниория // Складчатые системы Дальнего Востока. – Владивосток : ДВНЦ АН СССР, 1976. – С. 3–64.
- Шахтыров В. Г.** Методические рекомендации по изучению сдвигов при поисково-съемочных и разведочных работах. – Магадан, 1987. – 67 с.
- Шило Н. А., Гончаров В. И., Альшевский А. В., Ворценев В. В.** Условия формирования золотого оруденения в структурах Северо-Востока СССР. – М. : Наука, 1988. – 182 с.
- Шило Н. А., Сахарова М. С., Кривицкая Н. Н. и др.** Минералогия и генетические особенности золото-серебряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. – М. : Наука, 1992. – 256 с.
- Шило Н. А., Сидоров А. А., Найгородин В. И. и др.** Золоторудные формации Северо-Востока СССР // ДАН СССР. – 1969. – Т. 188. – № 4. – С. 901–904.
- Шуй Р. Т.** Полупроводниковые рудные минералы. – Л. : Недра, 1979. – 288 с.
- Barton P. B.** Thermochemical study of the system Fe–As–S // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1969. – Vol. 33. – P. 841–857.
- Berglund S., Ekstrom T. K.** Arsenopyrite and sphalerite as T-P indicators in sulfide ores from Northern Sweden // Miner. Deposita. – 1980. – Vol. 15. – No. 2. – P. 175–187.
- Beutell A.** Chemisch-mineralogische Untersuchungen am Arsenkies // Neues Jahrb. Mineralogie. – Centralblatt, 1911. – S. 316–320.
- Buerger M. J.** The cristal structure of lollingite,  $\text{FeAs}_2$  // Zetschr. Kristallographie. – 1932. – No. 32. – P. 165–187.
- Burkart-Baumann J., Ottemann J.** Arsenofuhrende Pyrit mit Bravoit – ahnlichen Strucuren // Miner. Deposita. – 1971. – Vol. 6. – No. 2. – S. 148–152.
- Chakraborti N., Lynch D. C.** Thermodynamics of roasting arsenopyrite // Metall. Trans. B. – 1983. – Vol. 14B. – P. 239–251.
- Ferry J. M.** Petrology of graphitic sulfid-rich schists from south-central Main: An example of desulfidation during prograde regional metamorphism // Am. Mineral. – 1981. – Vol. 66. – P. 908–931.
- Ferry J. M.** A biotite isograd in south-central Main, U. S. A. : Mineral reactions, fluid transfer, and heat transfer // J. Petrol. – 1984. – Vol. 25. – Pt. 4. – P. 871–893.
- Gronvold F., Haraldsen H.** On the phase relations of synthetic and natural pyrrhotites ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ) // Acta Chem. Scandinavica. – 1952. – Vol. 6. – P. 1452–1469.
- Hall A. J.** Pyrite-Pyrrhotine redox reactions in nature // Miner. Mag. – 1986. – Vol. 50. – P. 223–229.
- Heinrich C. A., Eadington P. J.** Thermodynamic Predictions of the Hydrothermal Chemistry of Arsenic, and Their Significance for the Paragenetic Sequence of Some Cassiterite-Arsenopyrite-Base Metal Sulfide Deposits // Econ. Geol. – 1986. – Vol. 81. – No. 3. – P. 511–529.
- Kretschmar U., Scott S. D.** Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe–As–S and their application // Canad. Mineral. – 1976. – Vol. 14. – P. 364–386.

- Layer P. W., Newberry R. J., Fujita K. et al.** A. Tectonic setting of the plutonic belts of Yakutia, northeast Russia, based on  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology and trace element geochemistry // Geology. – 2001. – Vol. 29. – No. 2. – P. 167–170.
- Lukesh J. S.** Thermal decomposition of arsenopyrite // Am. Mineral. – 1940. – Vol. 25. – P. 539–542.
- Mohr D. W., Newton R. C.** Kyanite-staurolite metamorphism in sulfidic schists of the Anakeesta Formation, Great Smoky Mountains, North Carolina // Am. J. Science. – 1983. – Vol. 283. – P. 92–134.
- Moll-Stalcup E. J., Krough T. E., Kamo S. et al.** Geochemistry and U-Pb geochronology of arc-related magmatic rocks, NE Russia // Geol. Soc. of America : abstr. with Program. – 1995. – Vol. 27. – No. 5. – P. 65.
- Morimoto N., Clark L. A.** Arsenopyrite cristal-chemical relations // Am. Miner. – 1961. – Vol. 46. – No. 11–12. – P. 1448–1469.
- Nokleberg W. J., Parfenov L. M., Monger J. W. H. et al.** Phanerozoic Tectonic Evolution of the Circum-North Pacific // U. S. Geol. Survey Professional Paper 1626. – 2000. – 133 p.
- Nokleberg W. J., West T. D., Dawson K. M. et al.** Summary terrane, mineral deposit, and metallogenetic belt maps of the Russian Far East, Alaska, and the Canadian Cordillera // U. S. Geol. Survey Open-File Report. – 1998. – P. 98–136.
- Pokrovski G. S., Kara S., Roux J.** Stability and solubility of arsenopyrite,  $\text{FeAsS}$ , in crystal fluids // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2002. – Vol. 66. – No. 13. – P. 2361–2378.
- Scott S. D.** Experimental calibration of the sphalerite geobarometr // Econ. Geol. – 1973. – Vol. 68. – P. 466–474.
- Sharp Z. D., Essene E. J., Kelly W. C.** A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages // Canad. Mineral. – 1985. – Vol. 23. – P. 517–534.
- Sugaki A.** Thermal studies on the diffusion between some sulphide minerals in the solid phase // Sci. Repts. Tohoku Univ. Ser. 3. – 1957. – Vol. 5. – P. 95–112.
- Sundblad K., Zachrisson E., Smeds S.-A. et al.** Sphalerite geobarometry and arsenopyrite geotermometry applied to metamorphosed sulfide ores in Swedish Caledonides // Econ. Geol. – 1984. – Vol. 79. – P. 1660–1668.
- Toulmin P. III, Barton P. B. (jr).** A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1964. – Vol. 28. – No. 5. – P. 641–671.
- Voroshin S. V., Newberry R. J., Layer P. W.**  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of Au-quartz mineralization in the Upper Kolyma Region (Magadan Oblast, Russia) // Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, Magmatism and Metallogeny of Active Continental Margins : Proc. of the Interim IAGOD Conf. Vladivostok, Russia. 1–20 September, 2004. – Vladivostok : Dalnauka, 2004. – P. 568–571.
- Witt W. K., Knight J. T., Mikucki E. J.** A synmetamorphic lateral fluid flow model for gold mineralization in the Archean Southern Kalgoorlie and Norseman Terranes, Western Australia // Econ. Geol. – 1997. – Vol. 92. – P. 407–437.
- Zeitler P. K.** The geochronology of metamorphic processes // Evolution of metamorphic belts / eds J. S. Daly, R. A. Cliff, B. W. D. Yardley. – Geological Society Special Publication. – 1989. – No. 43. – P. 131–147.

## ПРИНЯТЫЕ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЯ И СИМВОЛЫ

Py	—	пирит
Asp	—	арсенопирит
Lo	—	леллингит
Po	—	пирротин
As	—	самородный мышьяк
RI	—	реальгар
Arp	—	аурипигмент
d	—	межплоскостное расстояние
<i>a, b, c, β</i>	—	параметры элементарной ячейки
<i>V</i>	—	объем элементарной ячейки
V	—	газообразная фаза [Kretschmar, Scott, 1976]
<i>g</i>	—	газообразная фаза [Chakrabarti, Lynch, 1983; Pokrovski et al., 2002]
s	—	твердая фаза
aq	—	жидкая фаза
L	—	жидкая фаза [Кларк, 1966]
<i>a(S<sub>2</sub>)</i>	—	активность серы
Log f(S <sub>2</sub> )	—	логарифм фугитивности серы
Log f(O <sub>2</sub> )	—	логарифм фугитивности кислорода
G°	—	свободная энергия Гиббса
ΔG°	—	стандартная молярная свободная энергия образования
Eh	—	окислительно-восстановительный потенциал
pH	—	водородный показатель
P(As <sub>2</sub> )	—	давление пары вещества

Первичные аналитические данные по составу арсенопирита всех месторождений представлены в приложении на CD-ROM.

СОДЕРЖАНИЕ	4
Введение .....	4
ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАБОТ .....	6
Фазовые взаимоотношения арсенопирита в системе Fe – As – S .....	6
Влияние физико-химических обстановок на устойчивость арсенопирита .....	10
Кристаллическая структура арсенопирита .....	13
Субсолидусные фазовые взаимоотношения арсенопирита при температуре ниже 400°C в псевдобинарной системе пирит – леллингит по природным данным .....	14
Фактические данные и их обработка .....	19
Построение фазовой диаграммы .....	19
Поле леллингита .....	21
Поле арсенопирита .....	21
Поле пирита .....	22
Теоретический расчет нижней температуры устойчивости арсенопирита .....	24
Расчет методом минимизации свободной энергии Гиббса .....	25
Расчет, основанный на энергетической теории гетеровалентных замещений .....	27
МЕТОДИКА ОТБОРА ПРОБ И АНАЛИЗА .....	28
ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ТИПЫ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЕРХНЕ-КОЛЫМСКОГО РЕГИОНА .....	30
Геотектоническая позиция Верхне-Колымского региона .....	30
Типы рудных месторождений и их геологическая позиция .....	34
Время формирования различных типов минерализации и их события в регионе .....	36
СУЛЬФИДНЫЕ АССОЦИАЦИИ И СОСТАВ АРСЕНОПИРИТА .....	41
Сульфидные ассоциации метатерритенных пород .....	41

Сульфидные ассоциации интрузивных пород.....	44
Сульфидные ассоциации и состав арсенопирита в рудных месторождениях.....	44
Золото-кварцевые месторождения и рудопроявления .....	46
Золото-редкометалльные месторождения и рудопроявления .....	57
Месторождения и рудопроявления олова, молибдена и серебра .....	61
<b>ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ АССОЦИАЦИЙ И СОСТАВА АРСЕНОПИРИТА .....</b>	<b>65</b>
Сопоставление природных и экспериментальных данных .....	65
Кислотно-основные характеристики арсенопирита .....	70
<b>ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АССОЦИАЦИЙ АРСЕНОПИРИТА .....</b>	<b>72</b>
Преобразование пирита в пирротин – причина появления первого арсенопирита? .....	72
Термальный метаморфизм арсенопирита .....	76
Преобразование состава и ассоциаций арсенопирита в полихронных и полигенных месторождениях .....	80
<b>СОСТАВ АРСЕНОПИРИТА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ СОПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ.....</b>	<b>90</b>
Месторождение Каральвеем .....	90
Майский рудный узел .....	92
Месторождение Светлое .....	93
Рудопроявление Визуальное .....	94
Месторождение Нявленга .....	95
<b>ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ АРСЕНОПИРИТА КАК ГЕОХИМИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА .....</b>	<b>95</b>
Заключение .....	98
Литература .....	99
Принятые в работе сокращения и символы .....	106

Научное издание

**Тюкова Евгения Эрастовна  
Ворошин Сергей Вячеславович**

**СОСТАВ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ АРСЕНОПИРИТА  
В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ  
ВЕРХНЕ-КОЛЫМСКОГО РЕГИОНА  
(к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций)**

Редактор В. А. Буранкова  
Техн. редактор Л. М. Русакова  
Корректоры Т. А. Фокас, Ю. Б. Петрова  
Компьютерная правка, верстка, оригинал-макет В. В. Сикорской

Подписано в печать 25.05.2007 г. Формат 70×90/16. Бумага «Люкс». Гарнитура «Таймс».  
Усл. п. л. 9,36. Уч.-изд. л. 9,72. Тираж 200. Заказ 11.

Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН.  
685000, Магадан, ул. Портовая, 16.

Отпечатано с оригинала-макета в МПО СВНЦ ДВО РАН. 685000, Магадан, ул. Портовая, 16.  
Обложка отпечатана в ОАО «МАОБТИ». 685000, Магадан, пл. Горького, 9.