

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Азарян Адель Маратовна

**МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
И ПРОБЛЕМЫ ГЕНЕЗИСА ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУТЫН,
ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ**

Научная специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:

доцент, кандидат геолого-минералогических наук

Е.В. Баданина

Санкт-Петербург

2023

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Общие сведения о золоторудных месторождениях	10
1.1. Классификация золоторудных месторождений	10
1.2. Золоторудные месторождения изучаемого региона (Хабаровский край)	13
Глава 2. Геологическое строение района месторождения Кутын	15
2.1. Краткая геологическая характеристика и история развития региона	15
2.2. Геологическое строение Ульбанского террейна	17
2.3. Геологическая позиция месторождения Кутын	21
Глава 3. Петрографическая характеристика гранодиоритов и метасоматитов	27
3.1. Петрографические особенности гранодиоритов Биранджинского массива	27
3.2. Петрографические особенности метасоматитов	27
Глава 4. Геохимическая характеристика гранодиоритов Биранджинского массива и метасоматитов	33
4.1. Геохимические особенности гранитоидов Биранджинского массива	33
4.2. Геохимические особенности метасоматитов	36
Глава 5. Минералогия метасоматитов месторождения Кутын	43
5.1. Минеральный состав метасоматитов	43
5.2. Характеристика рудных минералов	48
5.3. О формах нахождения золота в рудах месторождения Кутын	59
5.4. Сравнение минерального состава руд месторождений Кутын и Албазино	63
Глава 6. Физико-химические параметры формирования месторождения Кутын	65
6.1. Оценка условий формирования пород и руд месторождения Кутын по минеральным геотермометрам	65
6.2. Оценка давления	67
6.3. Термобарогеохимические исследования	68
6.4. Термические исследования	78
Глава 7. Изотопно-геохронологические и изотопно-геохимические исследования гранодиоритов Биранджинского массива и метасоматитов	81
7.1. Изотопно-геохронологические исследования гранодиоритов Биранджинского массива и метасоматитов	81
7.2. Изотопно-геохимические исследования источника вещества	87
7.2.1. Изотопный состав кислорода и углерода	87
7.2.2. Изотопный состав серы	93

7.2.3. Pb-Pb изотопия.....	95
Глава 8. К вопросу о генезисе месторождения Кутын.....	99
8.1. Возрастные соотношения рудоносных метасоматитов и гранодиоритов Биранджинского массива	99
8.2. Геохимия метасоматического процесса	101
8.3. Физико-химические условия рудоотложения.....	102
8.4. Источники рудного вещества и рудообразующих растворов.	104
Заключение.....	106
Список литературы.....	108
Приложение 1.....	125
Приложение 2.....	129

Введение

Месторождение Кутын, расположенное в Тугуро-Чумиканском районе Хабаровского края России, было открыто геологами Дальневосточного территориального геологического управления в 70-ые годы XX века как перспективное для разработки на золото. С 2011 года на месторождении проводились масштабные геологоразведочные работы, которые подтвердили его перспективность (Трушин и др., 2021). На настоящий момент месторождение уже введено в эксплуатацию компанией «Полиметалл». Однако публикации об этом месторождении единичны и касаются в основном анализа геолого-структурных особенностей месторождения (Малых, 2014), общего минерального состава руд (Малых, 2015). В работе (Трушин и др., 2021), посвященной магматогенным рудоносным системам месторождений золота Ульбанского террейна, месторождение Кутын рассматривается как гипабиссальная интрузивно-купольная магматогенная рудоносная система.

Как известно, в Дальневосточном регионе широко распространены месторождения олова, бора, полиметаллов, вольфрама, золота. Перспективы развития ресурсной базы золота на Дальнем Востоке связывают с коренными месторождениями. Однако степень и полнота изученности золоторудных месторождений не однородна. Подробно, с использованием современных методов изучены Нежданинское месторождение в Якутии (Бортников и др., 2007 и др.), Наталкинское (Гончаров и др., 2002; Горячев и др., 2008 и др.) и Школьное (Волков и др., 2011) в Магаданской области, Малмыжское в Хабаровском крае (Буханова, Плечов, 2017; Буханова, 2018; Петров и др., 2020 и др.), Березитовое в Амурской области (Вах и др., 2009; Мельников и др., 2009; Авченко и др., 2013 и др.), Майское на Чукотке (Бортников и др., 2004 и др.), Малиновское в Приморье (Гвоздев и др., 2016; Доброшевский, Горячев, 2021 и др.), тогда как другие крупные и средние, разрабатываемые месторождения, с генетической точки зрения, изучены фрагментарно. Как правило, по таким объектам проведены детальные минералогические исследования (например, по Албазинскому – Кемкина, Кемкин, 2018; Кемкин и др., 2018), однако данные по условиям образования, возрасту, источнику вещества ограничены. Таким образом, традиционные вопросы генезиса месторождений: возраст, характер связи с магматизмом, источник флюида и металла золоторудных месторождений, механизмы их образования остаются актуальными научными проблемами.

Актуальность работы заключается в необходимости изучения вещественного состава руд Кутынского месторождения для типизации оруденения и выявления зависимости баланса минеральных форм золота от условий образования продуктивных минеральных ассоциаций. Полученные данные по составу руд могут быть применены для усовершенствования

технологической схемы их обогащения. Месторождение Кутын является важным сырьевым объектом ресурсной базы Хабаровского края, но, несмотря на начало его разработки, до сих пор отсутствуют данные об условиях его формирования.

Целью исследования является выявление минералого-геохимических особенностей рудоносных метасоматитов и физико-химических условий рудообразования золоторудного месторождения Кутын.

Перед исследованием были поставлены **следующие задачи**:

- изучение минерального и химического состава рудоносных метасоматитов;
- выявление последовательности минералообразования;
- оценка P-T-условий формирования месторождения;
- определение абсолютного возраста метасоматитов и потенциально рудогенерирующих гранодиоритов.

Защищаемые положения

1. Золотоносные метасоматиты месторождения Кутын развиваются по гранодиоритам Биранджинского массива и вмещающим их песчаникам, представлены серицит-карбонат-кварцевыми метасоматитами березитовой формации. Установлены пять рудоносных минеральных ассоциаций, сформированных в два этапа. Гидротермально-метасоматический этап включает в себя метасоматическую и жильную стадии, в которых выделяются пирит-арсенопиритовая, золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, золото-пиритовая и теллуридная ассоциации. Гипергенный этап проявлен в развитии гётит-арсенатной ассоциации.

2. Формирование золотоносного оруденения происходило на фоне снижения температуры: от 240–370°C для золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации до 190–220°C для жильной золото-пиритовой из Ca-Mg-Na-K-хлоридных растворов с уменьшением концентрации солей от 9,21 до 0,71 мас. % экв. NaCl. Теллуридная ассоциация формировалась при 140–165°C из Ca-Na-хлоридных флюидов низкой солёности (от 1,23 до 2,90 мас. % экв. NaCl). Давление минералообразования оценивается интервалом 0,9–1,6 кбар.

3. Вариации изотопного состава кислорода от +10,4...+11,4 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ в кварце из метасоматитов до 18,0 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ в кварце из жил являются следствием смешения флюидов различного происхождения – изотопно тяжёлого магматогенного и изотопно лёгкого метеорного. Узкий интервал значений изотопного состава серы -1,4...1,4 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах свидетельствует о едином магматогенном источнике рудного вещества. Изотопные характеристики Pb в сульфидах месторождения Кутын подтверждают верхнекоровую природу источника, при несущественной роли мантийного компонента.

4. Изотопно-геохронологическими исследованиями установлено, что рудоносные кварц-серицит-карбонатные метасоматиты – $79,3 \pm 0,5$ млн лет (Rb-Sr изохрона), сформировались на 10 млн лет позднее вмещающих гранодиоритов второй фазы Биранджинского массива – $90,7 \pm 1,7$ (U-Pb, по циркону, SHRIMP) и $92,7 \pm 0,4$ млн лет (Rb-Sr эрохрона), что позволяет предполагать аллометасоматическую природу золотого оруденения месторождения Кутын.

Фактический материал. В рамках геологоразведочных работ и эксплуатационного геотехнологического картирования на месторождении Кутын в течении 2017-2021 гг. керновый материал был передан в АО «Полиметалл Инжиниринг» для проведения технологических исследований. Из представленных образцов автором с коллегами была отобрана представительная коллекция рудоносных метасоматитов и руд, дополненная неизменными потенциально рудогенерирующими гранодиоритами. В работе используются данные по содержанию благородных металлов в частых пробах, а также результаты анализов групповых проб, предоставленные АО «Полиметалл Инжиниринг».

Методы и объёмы исследования:

1. Геологические исследования 7 основных рудных зон, расположенных в эндо- и экзоконтактах Биранджинского массива. Коллекция образцов гранодиоритов и рудоносных метасоматитов состоит из 197 образцов, отобранных в разных рудных зонах в интервале от 22 до 360 м (Табл. 1).

Таблица 1. Привязка отобранных образцов

Рудная зона	Породы	Интервал опробования, м	Количество скважин	Количество отобранных образцов	Среднее содержание Au, г/т
Седловинная	метапесчаники	30-360	15	85	3,57
Дельинская	метапесчаники	34-150	9	1	3,62
Родниковая	метапесчаники, метагранодиориты	60-100	4	17	7,14
Геофизическая	метагранодиориты	40-103	11	56	4,78
Перевальная	метагранодиориты, жильные брекчии	28-107	7	19	4,86
Итыльская	метапесчаники	22-47	3	5	4,82
Джуаты	метагранодиориты	23-119	5	14	10,8

2. Геохимические исследования:

Петрохимический и микроэлементный анализ (ICP-AES, ICP-MS, ВСЕГЕИ) - 15 проб пород.

3. Минералогические исследования:

изучение шлифов в проходящем свете - 57 шлифов пород,
изучение рудной минерализации в отраженном свете - 72 аншлифа,
микрорентгеноспектральные исследования – 33 шлифа и аншлифа,
количественный рентгенофазовый анализ – 15 проб,
просвечивающая электронная микроскопия – 2 образца.

3. Оценка РТ-условий:

минералогические и геохимические геотермобарометры;
термобарогеохимические исследования флюидных включений в кварце - 19 двустороннеполированных пластинок кварца;
рамановская спектроскопия газовой-жидких включений в кварце – 19 пластинок кварца.

4. Изотопно-геохимические исследования:

определение возраста циркона гранодиоритов U-Pb-методом (SHRIMP, ВСЕГЕИ) – 1 образец;

определение возраста Rb-Sr-методом (породно-минеральные изохроны) для образцов неизменённого и метасоматизированного гранодиорита (ИГГД РАН) – 7 образцов пород и минералов;

определение возраста серицита Ar-Ar методом (ИГМ СО РАН) – 1 образец;

Pb-Pb изотопный анализ сульфидов (ИГГД РАН) – 3 образца;

изотопный анализ O (8 образцов кварца и мусковита), S (5 образцов сульфидов), C и O (2 образца карбонатов) (ИГМ СО РАН, ГИН СО РАН).

Вклад автора заключался в отборе и описании образцов, проведении минералогических исследований, интерпретации результатов минералогических, геохимических, изотопно-геохимических исследований, проведении термобарогеохимических опытов и их интерпретации.

Научная новизна. Впервые установлен возраст потенциально рудогенерирующих гранодиоритов Биранджинского массива и золотоносных метасоматитов. Изучен или уточнён минеральный состав руд, установлены типоморфные особенности сульфидов, охарактеризована теллуридная минерализация. Определены условия минералообразования продуктивных минеральных ассоциаций.

Практическая значимость заключается в характеристике вещественного состава руд месторождения Кутын, установлении форм нахождения золота, уточнении состава рудных минералов. Результаты минералогических исследований были использованы при составлении

баланса золота по формам нахождения в рамках технологических исследований. Полученные данные по типоморфизму сульфидов и характеристике рудоносного флюида могут быть использованы при поисках похожих объектов на сопредельных территориях.

Апробация работы и публикации. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90102 «Минералого-геохимическая характеристика и проблемы генезиса золоторудной минерализации гидротермально-метасоматических образований Кутынского рудного узла, Хабаровский край» (аспирантский грант).

По результатам исследований опубликовано две статьи в журналах, входящих в системы цитирования Web of Science и Scopus: «Минеральный состав руд золотоносных метасоматитов месторождения Кутын, Хабаровский край» А.М. Азарян, Е.В. Баданина, И.С. Анисимов (Записки РМО) и «Возраст и проблема генезиса золоторудного месторождения Кутын, Хабаровский край» А.М. Азарян, Е.В. Баданина, В.М. Саватенков, А.Б. Кузнецов (Доклады РАН).

Результаты работы представлены в форме докладов на 8 конференциях: XXXI Молодежной научной школе-конференции, посвященной памяти чл.-корр. АН СССР К.О. Кратца (ИГГД РАН Санкт-Петербург, 2020); Society of Economic Geologists (SEG) conference 100 (Вистлер, Канада, 2021); Международной геохимической конференции Goldschmidt 2021 (online); XIV Российском семинаре «Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения» (ФГБУ «ВИМС», Москва, 2022); Геологическом международном студенческом саммите «GISS-2022» (СПбГУ, Санкт-Петербург, 2022); XI Российской молодёжной научно-практической школе «Новое в познании процессов рудообразования» (ИГЕМ РАН, Москва, 2022); Международной школе по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (Петропавловск-Камчатский, 2022); VI Международной научной конференции «Геодинамика и минерагения Северной Евразии», посвященная 50-летию Геологического института им. Н.Л. Добрецова СО РАН, 300-летию Российской академии наук, 100-летию Республики Бурятия и 10-летию науки и технологий (ГИН СО РАН, Улан-Удэ, 2023).

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, 8 глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Во введении формулируются цель и актуальность работы. Первая глава содержит краткий обзор классификаций и типов золоторудных месторождений, также приводится краткая характеристика четырех различных месторождений юга Дальнего Востока России. Вторая глава посвящена геологическому строению региона и месторождения. В главе 3 описывается петрография гранодиоритов и рудоносных метасоматитов. Глава 4 касается геохимических особенностей пород и метасоматитов месторождения. В пятой главе приведен минеральный состав руд, выделены парагенетические ассоциации. Шестая глава посвящена изучению условий формирования месторождения Кутын, в том числе и термобарогеохимическим исследованиям. В седьмой главе приведены результаты оценки

возраста гранодиоритов и метасоматитов и изотопная геохимия. В главе 8 на основании результатов исследования обсуждается генезис месторождения.

Общий объем диссертации с приложениями 134 страницы, в том числе 18 таблиц, 58 иллюстраций, список литературы, включающий 195 наименования, 2 приложения.

Благодарности. Автор глубоко признателен своему научному руководителю к.г.-м.н. Е.В. Баданиной за всестороннюю помощь и погружение в исследование. Автор выражает благодарность АО «Полиметалл Инжиниринг» за предоставленные пробы и образцы и признателен В.М. Саватенкову (ИГГД РАН); Н.С. Власенко и В.Н. Бочарову (РЦ СПбГУ «Геомодель»); В.Н. Реутскому. и Д.С. Юдину (ИГМ СО РАН); В.Ф. Посохову (ГИН СО РАН); Е.Н. Фокиной (СПбГУ); А.С. Лошаченко, Д.В. Данилову и Н.А. Масловой (РЦ СПбГУ «Нанотехнологии») за проведенные аналитические исследования. Автор благодарит Л.Ф. Сырицо, И.С. Анисимова, А.Б. Кузнецова, Л.Б. Дамдинову, С.В. Малышева, О.В. Якубович, Ю.Ю. Юрченко, коллектив кафедры геохимии за советы и плодотворное обсуждение результатов, Кусарина Р.Р., Никитину М.В, Ушакову К.Л. (Лаборатория пробоподготовки и пробообработки, СПбГУ) и Иванову Л.А. (Лаборатория пробоподготовки, ИГГД РАН) за работы по выделению монофракций и подготовке аншлифов и пластинок, Сергееву И.А., Красюкову Т.О., Рылову В.Н., Подолян Е.И., Филиппову Н., Нестеренко И. и коллектив минералогической лаборатории «Полиметалл Инжиниринг» за помощь на разных этапах исследования. Исследование было бы затруднительно без финансовой поддержки Российского Фонда Фундаментальных Исследований (научный проект № 20-35-90102). Благодарю свою семью за терпение и помощь.

Глава 1. Общие сведения о золоторудных месторождениях

1.1. Классификация золоторудных месторождений

Существуют различные подходы к классификации золоторудных месторождений, в основу которых положены минеральный состав руд, структурно-текстурные особенности (Бородаевская М.Б., Рожков, 1976), морфология рудных тел, глубина формирования, геодинамическая обстановка (Groves et al., 1998), связь с магматическими образованиями (Lindgren, 1933; Смирнов, 1982), возраст (Groves et al., 2005; Горячев, 2019). Региональные классификации, как правило, основаны на вещественном составе руд и околорудных метасоматитов, а также на связи с сопутствующими интрузивными образованиями (Сазонов, Коротеев, 2009; Дамдинов, 2019).

При прогнозе и поисках рудных месторождений часто применяется рудно-формационный анализ. Рудные формации выделяются по характерным геологическим обстановкам нахождения и формирования. Среди золоторудных формаций выделены следующие: золото-мышьяковистая-сульфидная, золото-кварцевая, золото-полисульфидная, золото-серебряная, золото-сульфидно-кварцевая, золото-железисто-кварцитовая, золото-урановая. Для каждой формации характерны минеральные ассоциации, геодинамическая позиция, потенциально рудоносные магматические формации, вмещающие породы, геологическая обстановка (Золоторудные..., 2010).

По типу магматических образований, предшествующих или сопровождающих гидротермальную деятельность, выделяются плутоногенные, вулканогенно-плутоногенные, вулканогенные и амагматичные (Спиридонов, 2010).

По тектонической позиции различаются месторождения островных дуг и активных континентальных окраин (золото-медно-порфировые и эпитермальные), задуговых бассейнов (VMS – массивных сульфидных руд), аккрецированных террейнов (орогенные), внутриплитные (эпитермальные и типа Карлин) (Groves et al., 1998) (Рис. 1.1).

На сегодняшний день выделяют следующие генетические типы золоторудных месторождений: орогенные, эпитермальные, связанные с интрузиями (intrusion-related), порфировые золотосодержащие, колчеданные золотосодержащие, комплексные железокислотные (IOGC), палеороссыпи (Groves et al., 1998; Kerrich et al., 2000; Lang et al., 2000).

В современной терминологии под эпитермальными месторождениями подразумеваются месторождения, сформированные при невысоких температурах (<300°C) и на глубинах до 1,5 км (Hedenquist et al., 2000; Simmons et al., 2005). В основе классификации эпитермальных месторождений лежит понятие сульфидизации (sulfidation), характеризующее степень окисления и активность серы во флюиде.

Высокосульфидизированные (HS) эпитермальные месторождения формируются в высокоокислительных условиях, при высокой кислотности флюида. Минералы представлены кавернозным кварцем, алунином, пирофиллитом, диккитом, баритом, что близко к понятию вторичных кварцитов (Плотинская, 2022; Жариков и др., 1998). Содержание сульфидов широко варьирует - от 5 до 90 %, преобладает пирит. Месторождения этого и следующего типа развиты в надсубдукционных обстановках.

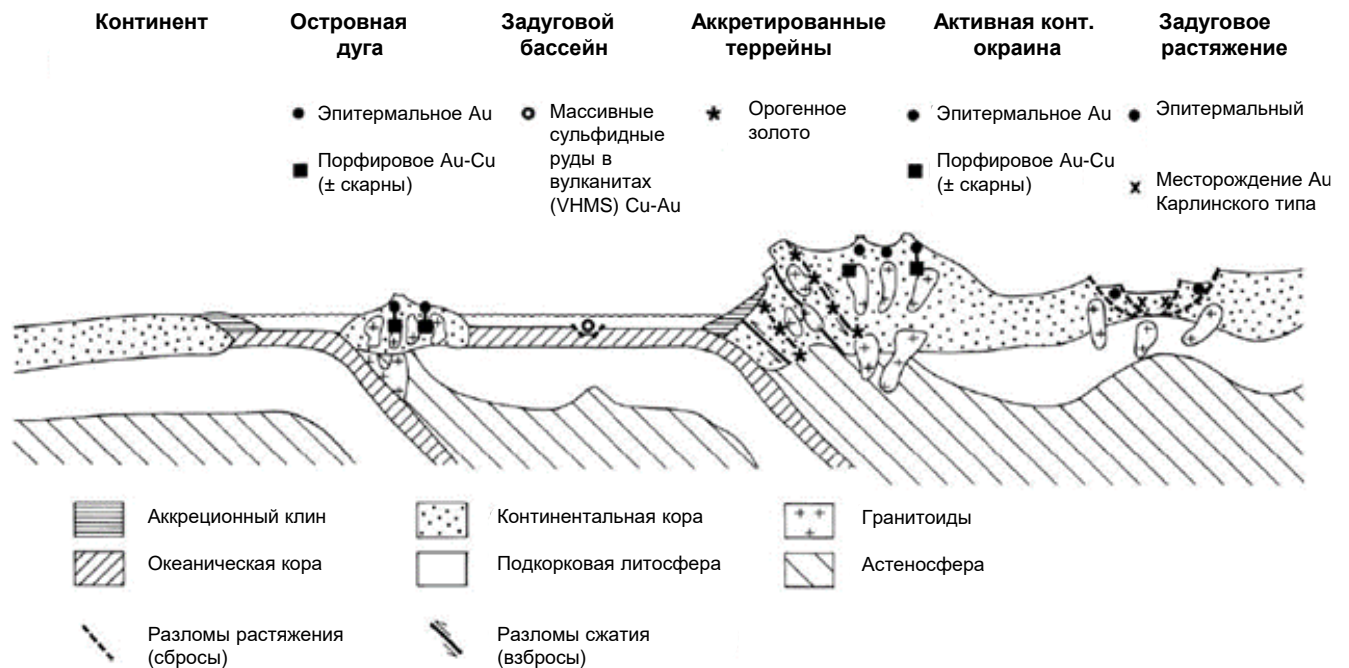


Рис. 1.1. Тектоническая позиция различных типов золоторудных месторождений (Groves et al., 1998)

Рудообразование на месторождениях промежуточносульфидизированного (IS) типа происходит из флюида с близнейтральным pH. Из метасоматических минералов преобладает иллит, из жильных – кварц, также характерны Mn-содержащие карбонаты. Рудные минералы (5–20 %) представлены галенитом, сфалеритом, халькопиритом, блеклыми рудами, пиритом; (Sillitoe, Hedenquist, 2003; Плотинская, 2022).

Месторождения низкосульфидизированного типа (LS) формируются из нейтральных или слабощелочных восстановленных флюидов при температурах 130–290 °C, иногда до 390 °C. Основной жильный минерал – халцедоновидный кварц, который образует полосчатые, брекчиевые, кокардовые текстуры, также характерным минералом является адуляр. Общее количество рудных минералов (арсенопирит, пирротин, галенит, сфалерит, блеклая руда, халькопирит, пирит) не превышает первые проценты, характерно преобладание Ag над Au.

Месторождения приурочены к тыловодужным или постколлизионным рифтам и связаны с субщелочным, щелочным или бимодальным вулканизмом (Hedenquist et al., 2000).

Золото-медно-порфировые системы характеризуются штокверковым строением рудных тел, в которых сульфиды приурочены к прожилкам, в окружающих метасоматитах сульфиды образуют рассеянную вкрапленность. Метасоматические изменения и оруденение локализируются на глубине 1-4 км и связаны с магматическими резервуарами, внедрившимися в верхнекоровый уровень. Тектоническая позиция отвечает надсубдукционным зонам, где формируются многофазные очаги сложного строения, преобладающими являются средние и кислые магмы. Характерна крупномасштабная зональность метасоматических изменений, в которой зоны хлорит-серицитовых метасоматитов, вторичных кварцитов и краевых пропицитов перекрывают или окружают внутреннюю зону калиевых метасоматитов. Ведущую роль в формировании порфировых месторождений является высококонцентрированный флюид, отделяющийся от магматического источника (Berger et al., 2008; Плечов и др., 2017).

В последние годы рассматриваются порфирово-эпитеральные системы, где прослеживается связь между Cu-Au порфировой системой и эпитеральными высоко- и среднесульфидизированными месторождениями (Sillitoe, 2010).

Относительно недавно в англоязычной литературе предложен новый тип золоторудных месторождений – связанных с интрузиями (intrusion related gold systems - IRGS) (Lang et al., 2000; Lang, Baker, 2001; Hart, 2005). Месторождения этого типа связаны с глиноземистыми субщелочными интрузиями промежуточного и кислого состава, лежащими вблизи границы между ильменитовой и магнетитовой сериями. Состав рудообразующих гидротермальных флюидов углекислотный, однако метасоматические изменения проявлены слабо. Содержание сульфидов не превышает 5 %, причем преобладают арсенопирит, пирротин, пирит; магнетит и гематит нетипичны. Характерны повышенные концентрации Bi, W, As, Mo, Te, Sb и пониженные - благородных металлов. Тектонически расположены на некотором удалении от конвергентных границ, распространены в магматических провинциях с W- и Sn-рудной специализацией. Месторождения почти одновременны с интрузией, с которой связаны, оторваны от неё во времени не более чем на 2 млн лет (Hart, 2005).

Орогенные месторождения расположены в пределах регионально метаморфизованных или турбидитовых террейнов, в орогенных поясах аккреционного и коллизионного типов. Отличительной чертой генезиса месторождений этого типа является метаморфическое происхождение флюида. Образование таких месторождений может происходить на глубине от 15-20 км до близких к поверхности уровнях (Groves et al., 1998; Горячев, 2006).

Если типизация по минеральному составу может быть однозначной, то определение генетического типа может стать затруднительным. По минеральному составу месторождение

Кутын может быть отнесено к золото кварцевой убогосульфидной рудной формации, по геологической позиции – с одной стороны, к орогенному типу, залегающему в турбидитах (Groves et al., 1998), с другой – к типу, связанному с интрузиями гранитоидов (Hart, 2005).

1.2. Золоторудные месторождения изучаемого региона (Хабаровский край)

Район Нижнего Приамурья, или, с точки зрения районирования золотоносных площадей юга Дальнего Востока, Нижнеамурская зона Сихотэ-Алинской провинции Тихоокеанского золотоносного пояса (Эйриш, Сорокин, 2005), — известный с конца XIX в. золотоносный район, где осуществлялась добыча из россыпей и коренных месторождений. Добыча коренного золота велась в небольшом объеме до того, как в 1990-х гг. началось промышленное освоение сначала Многовершинного, а затем (в 2010-х гг.) и Белогорского месторождений (Алексеев, Старостин, 2017). Ниже приведена краткая характеристика нескольких золоторудных объектов Хабаровского края – эпитермального Многовершинного, золото-медно-порфирирового Малмыжского, орогенного Албазинского, а также месторождения Чульбаткан.

Многовершинное Au-Ag эпитермальное месторождение расположено в пределах Ульской вулканической структуры у северного окончания Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса. Месторождение расположено у контакта Бекчи-Ульского массива гранитоидов. Вулканические породы месторождения изменены до пропицитов, березитов, аргиллизитов. Кварцевые жилы и штокверки вмещают золоторудные тела. Основными жильными минералами в рудах являются кварц, адуляр, серицит. Рудные минералы представлены пиритом, арсенопиритом, пирротинном, сфалеритом, галенитом, халькопиритом, блеклыми рудами, теллуридами, самородным золотом и др (Геодинамика..., 2006).

Золото-медно-порфирировый тип представлен недавно открытым **Малмыжским** месторождением. Месторождение расположено в Нанайском районе Хабаровского края, в окрестностях села Малмыж. В геологическом строении Малмыжского месторождения принимают участие раннемеловые терригенные отложения, прорванные интрузиями диорит-гранодиоритового состава альб-сеноманского возраста (Буханова, 2018). Вокруг интрузивных пород развиты ореолы контактовых и гидротермальных метасоматитов, среди которых наиболее распространены калиевые, кварц-хлорит-серицитовые, кварц-серицитовые и пропицитовые метасоматиты. Рудная минерализация носит прожилково-вкрапленный и вкрапленный характер и образует наложенные на метасоматиты минерализованные штокверки. Среди рудных минералов доминируют сульфиды (пирит и халькопирит, реже борнит), второстепенные компоненты руд – сульфиды и сульфосоли свинца, цинка, серебра и висмута, а также теллуриды и сульфоселениды висмута и серебра (Буханова и др., 2020).

Некоторые исследователи отмечают, что медно-порфировые месторождения, в целом, нехарактерны для Хабаровского края, Приморья и Японии, что связывают с крутой субдукцией в данном регионе. Такие месторождения типичны для регионов с пологой субдукцией – запад Северной и Южной Америки, где они часто соседствуют с эпитермальными золотыми месторождениями (Кигаи, 2020).

Месторождение **Албазино** находится на левобережье р. Амгунь, в центральной части административного района им. П. Осипенко Хабаровского края. Месторождение связано с глубокоэродированной палеокальдерной вулканоструктурой. Вмещающие терригенные породы прорваны многочисленными дайками и штоками интрузивных пород преимущественно умеренно-кислого состава. Наиболее значительные концентрации золота связаны с центральными частями ореолов березитизации, с линейными штокверками кварцевых и кварц-карбонатных прожилков с сульфидной минерализацией. Оруденение проявлено как в песчаниках, так и в дайках. Большая часть золота ассоциирует с арсенопиритом, реже имеет свободную форму. Ранее месторождение относили к золото-сульфидно-кварцевой формации, золото-малосульфидному минеральному типу (Трушин, Кириллов, 2018). Однако выявление в руде широкого спектра минералов Sb, Bi, Mo, Ni, Ag, Cu, Te, Sn позволило отнести его к золото-редкометалльной формации (Кемкин, Кемкина, 2018). С генетической точки зрения, его относят к орогенным месторождениям (Goryachev, Pirajno, 2014).

Чульбатканское месторождение, как и Албазинское, расположено в долине р. Амгунь, на ее правом берегу в 20 км южнее пос. Удинск. Месторождение Чульбаткан представляет собой систему плито- и линзобразных штокверковых крутопадающих рудных тел, расположенных в эндоконтакте плагиогранит-гранодиоритового Чульбатского интрузива, в зоне сдвига–раздвига крупного разлома северо-восточного простирания. Его можно отнести к убогосульфидной кварц-золоторудной формации. Самородное золото ассоциирует с алтаитом, халькопиритом, галенитом, зандбергитом (Zn-содержащий теннантит), сфалеритом, самородным серебром, теллуридами и др. (Алексеев, Старостин, 2017). Месторождение относят к объектам, связанным с восстановленными интрузиями (Takagi, Tsukimura, 1997).

Таким образом, в Хабаровском крае известны золоторудные месторождения различного генезиса, что открывает перспективы для расширения сырьевой базы региона.

Глава 2. Геологическое строение района месторождения Кутын

2.1. Краткая геологическая характеристика и история развития региона

Среди орогенных поясов Дальнего Востока России выделяют коллизионные (Яно-Колымский), аккреционные (Охотско-Корякский, Камчаткий), комбинированные коллизионные и трансформной окраины (Монголо-Охотский), активной трансформной окраины (Сихотэ-Алинь). Позднемеловые Охотско-Чукотский и Восточно-Сихотэ-Алинский вулканоплутонические пояса связаны с активной континентальной окраиной и являются посторогенными (Рис. 2.1) (Goryachev, Pirajno, 2014).

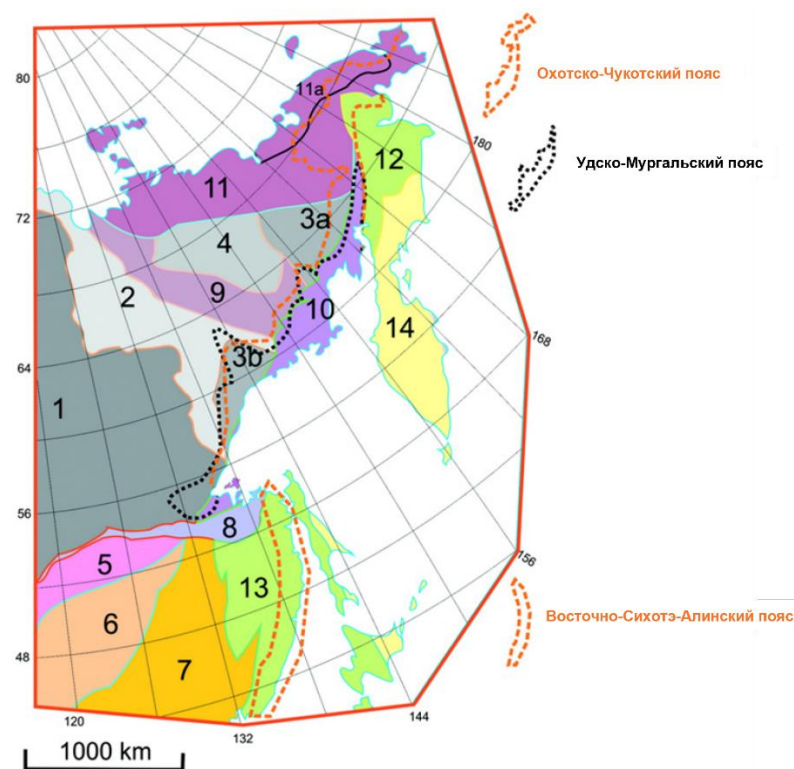


Рис. 2. 1. Тектоническая схема Дальнего Востока (Goryachev, Pirajno, 2014)

1 – Сибирский кратон, 2 – Верхоянская пассивная окраина, 3 – Омолонский (а) и Охотский (b) террейны, 4 – островодужные террейны Колымской петли, 5-7 – Центральноазиатский орогенный пояс, 8-11 – мезозойские орогенные пояса: Монголо-Охотский (8), Яно-Колымский (9), Охотско-Корякский (10), Арктический (11) и его Чукотский шельфовый террейн (11a); 12-14 – Mz-Kz орогенные пояса: Корякский (12), Сихотэ-Алинский (13), Камчатко-Курильские островодужные террейны (14).

В составе орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии устанавливаются крупные (сотни километров), ограниченные разломами изометричные и линейные блоки, сложенные более древними породами, чем обрамляющие их орогенные пояса. Некоторые из них

располагаются вдоль границы орогенного пояса с кратоном. Среди таких блоков устанавливаются фрагменты кратонов (Охотский и Омолонский террейны на северо-востоке Азии) и супертеррейны 2-х типов: 1) фрагменты позднерифейских и раннепалеозойских орогенных поясов и 2) представляющие собой коллаж террейнов, амальгамированных в одну тектоническую единицу до их аккреции к кратону (Парфенов и др., 2003).

В триас-юрское, раннемеловое и позднемеловое-палеогеновое время субдукция океанической литосферы привела к образованию широких аккреционных клиньев и преддуговых бассейнов Монголо-Охотской, Хингано-Охотской и Восточно-Сихотэ-Алинской активных континентальных окраин, соответственно. Стадии устойчивой субдукции, когда прирост континента был сравнительно медленным, чередовались со стадиями быстрого роста и значительных изменений формы континентальной окраины, связанными со столкновением крупных террейнов различной тектонической природы с активными континентальными окраинами (Natalin, 1993).

Монголо-Охотский позднепалеозойско-раннемезозойский орогенный пояс, образованный преимущественно террейнами аккреционного клина средне-позднепалеозойского и раннемезозойского возраста, занимает осевое положение в структурах Центральной Азии. В его составе предполагаются островодужные образования раннемезозойского возраста. Возраст пояса оценивается от карбона на западе до ранне-среднеюрского в Восточном Забайкалье и среднеюрского на востоке пояса (Парфенов и др., 2003).

Формирование Монголо-Охотского орогенного пояса происходило при закрытии Монголо-Охотского океана в позднем палеозое – раннем мезозое (320–230 млн лет) путем последовательного продвижения к востоку (в современных координатах) Амурского микроконтинента. Основное смещение происходило вдоль Главного Монголо-Охотского разлома. Зона субдукции предполагается вдоль северной окраины Амурского микроконтинента, которая маркируется Восточно-Монгольским вулканическим поясом пермского возраста (Парфенов и др., 2003).

В Хингано-Охотском магматическом ареале фиксируется два этапа развития возрастом 140–110 и 110–80 млн лет (Геодинамика..., 2006). Образование Хингано-Охотского магматического пояса некоторые исследователи связывают с косой субдукцией палео-Тихоокеанской плиты (Nokleberg et al., 2004) или задугового бассейна (Sato et al., 2002) под континентальную окраину в раннем мелу. Другое мнение объясняет формирование Хингано-Охотии обстановкой трансформной окраины, когда косая субдукция сменилась на латеральное скольжение плит относительно друг друга с образованием разрывов (slab-window) в ранее субдуцированной плите (Геодинамика..., 2006).

В начале позднего мела произошло столкновение Центрального и Южного Сихотэ-Алинского террейнов с Хингано-Охотской активной окраиной. Особенности геологического строения показывают, что террейны Центрального и Южного Сихотэ-Алиня на момент их столкновения с Хингано-Охотской зоной субдукции, уже были присоединены к Азии, а затем мигрировали вдоль ее окраин по сдвиговым разломам. То есть Сихотэ-Алинские террейны были образованы на окраине Азиатско-Тихоокеанского региона. Структуры, связанные с коллизией, свидетельствуют о том, что во всех случаях вторичные столкновения террейнов с мезозойскими зонами субдукции были косыми (Natal'in, 1993). Основным тектоническим событием, сформировавшим структуру Сихотэ-Алиня, можно назвать огромный левосторонний сдвиг амплитудой более 1000 км, произошедший в конце раннего мела (Khanchuk, 2001). Отметим, что к западу в Китае параллельно Центральному Сихотэ-Алинскому разлому тянется система разломов Тан-Лу, с которой связаны орогенные золоторудные месторождения (Goldfarb et al., 2014). Террейны Сихотэ-Алиня прорваны образованиями Восточно-Сихотэ-Алинского вулканоплутонического пояса.

В сеномане–кампане (97–74 млн лет) на востоке Северной Азии, вдоль границы с палео-Тихим океаном устанавливается единая гигантская Восточно-Азиатская активная континентальная окраина, протягивающаяся из Южного Китая, через Корейский полуостров, восток Сихотэ-Алиня на Чукотку и далее на Аляску и в Канадские Кордильеры и обусловленная субдукцией плит Иванаги и Фараллон (Парфенов и др., 2003; Goldfarb et al., 2021). Магматические дуги Восточно-Азиатской активной континентальной окраины на территории Северной Азии представлены Восточно-Сихотэ-Алинским и Охотско-Чукотским вулканоплутоническими поясами (Парфенов и др., 2003).

В маастрихте–эоцене (72–33,7 млн лет) после аккреции к Северной Азии ряда террейнов, завершившейся формированием позднемеловых орогенных поясов, и поглощения в зоне субдукции плиты Иванаги под окраину континента начинает погружаться Тихоокеанская плита (Парфенов и др., 2003). Отсутствие магматизма в пределах Сихотэ-Алиня и Японии в промежуток 56–46 млн лет связывают с субдукцией рифта между плитами Иванаги и Тихоокеанской (Wu, Wu, 2019). Характер субдукции Тихоокеанской плиты дискусионен: одни модели предполагают движение в северном направлении под небольшим углом к окраине континента, вплоть до трансформной границы (Парфенов и др., 2003); другие описывают прямую субдукцию (Wu, Wu, 2019).

2.2. Геологическое строение Ульбанского террейна

Традиционно Ульбанский террейн относят к восточной части Монголо-Охотского орогенного пояса (Рис. 2.2) (Парфенов и др., 1999; Khanchuk et al., 2015 и др.). Ульбанский

террейн ограничен разломами от соседних террейнов: Галамского (фрагмент палеозойской аккреционной призмы) на западе и северо-западе, Ниланского на юге (фрагмент палеозойской аккреционной призмы), Баджаловского (юрская аккреционная призма) и Журавлёвско-Амурского (отложения раннемелового окраинно-континентального турбидитового бассейна) на востоке (Ханчук, 2000).

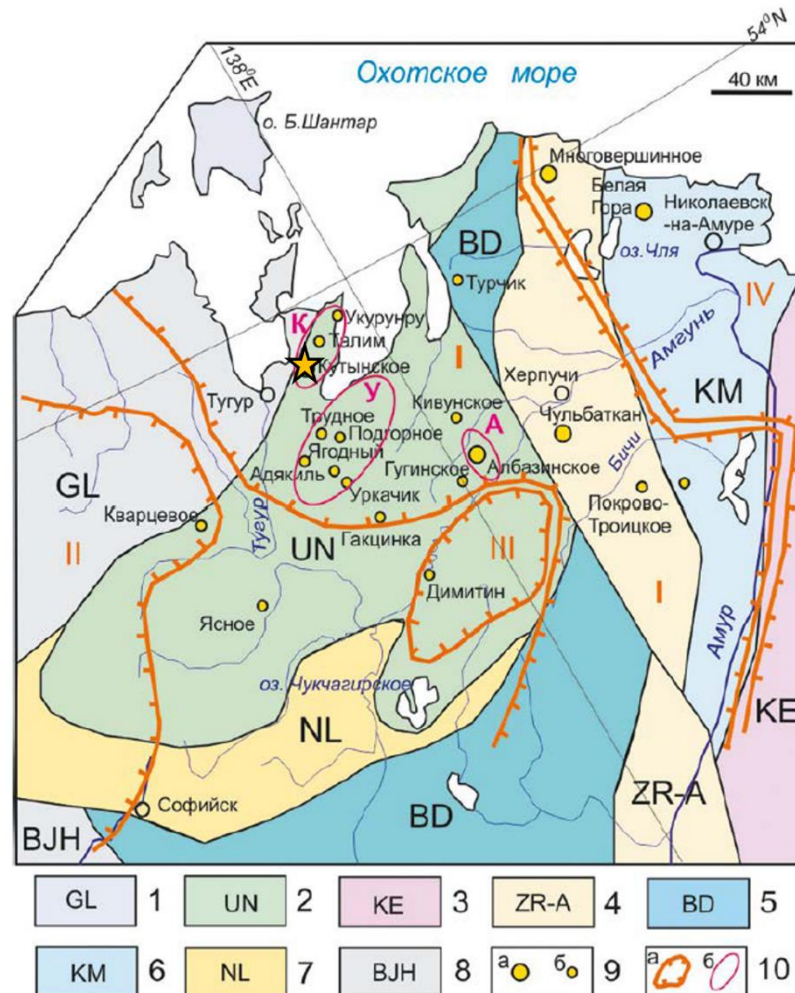


Рис. 2.2. Террейны, металлогенические зоны, золоторудные месторождения Нижнеамурского региона (Трушин и др., 2021)

1–8 террейны: 1 — Галамский, 2 — Ульбанский, 3 — Кемский, 4 — Журавлевско-Амурский, 5 — Баджаловский, 6 — Киселевско-Маноминский, 7 — Ниланский, 8 — Баджало-Хинганский; 9 — месторождения (а) и рудопроявления (б) золота; 10 а — металлогенические зоны: I — Нижнеамурская, II — Эзоп-Ям-Алинская, III — Кур-Амгуньская, IV — Восточно-Сихотэ-Алинская; 10 б — рудно-россыпные узлы: К — Кутынский, У — Ульбанский, А — Албазинский

В основании разреза Ульбанского террейна лежат шельфовые и турбидитовые комплексы, представленные флишоидными глинисто-песчанистыми породами триасово-юрского возраста. В юрское время локально проявленный вулканизм способствовал формированию биохемогенных глинисто-кремнистых осадков, чередующихся с базальтами. Олистолиты, заключенные в

турбидитовом матриксе, представлены преимущественно кембрийско-нижнеордовикскими известняками и кремнисто-терригенными породами с прослоями вулканитов основного состава (Гоневчук и др., 2000). Складкообразование происходило в поздней юре, брахиформные и изоклиналильные складки характеризуются северо-восточной ориентировкой.

Терригенные толщи перекрыты с угловым несогласием верхнемеловыми вулканическими породами Ульбанского, Талимо-Алгатинского и Эвурского вулканогенных полей, представляющих собой перивулканические области Восточно-Сихотэ-Алинского вулканогена (Мартынюк, 2000). Вулканиты принадлежат андезибазальтовой и риодацитовой подформациям наземно-вулканогенной (субаэральная) порфировой формации и распространены в пределах восточной части Ульбанского террейна (Трушин, 2021). Возраст вулканитов определен К-Аг-методом и составляет 103 млн лет (Харитонычев, Вихлянцев, 1978).

Интрузивные образования представлены породами ульбанского комплекса, относящегося к габбро-гранодиорит-лейкогранитовой формации. Интрузивы ульбанского комплекса распространены в бассейнах рек Тыль, Тором, Тугур, Конин, Усалгин, на Шантарских островах и в пределах шельфа Шантарского моря (Забродин и др., 2007), т.е. и за пределами Ульбанского террейна. Они слагают крупные Альский и Мамгинский массивы и ряд небольших (Медвежье Одеяло, Дуганджинский, Копатинский и др.) (Кисляков и др., 2001), в числе которых и Биранджинский массив. В строении массивов принимают участие породы от основного до кислого составов. Комплекс сформировался в четыре фазы: 1-я – габбро, габбронориты (vK_{2u1}), габбродиориты ($v\delta K_{2u1}$); 2-я – диориты, монцодиориты, кварцевые диориты, кварцевые монцодиориты, монцониты, сиениты (δK_{2u2}); 3-я – граниты, плагиограниты (γK_{2u3}), гранит-порфиры, гранодиорит-порфиры, субщелочные граниты, граносиениты, гранодиориты ($\gamma\delta K_{2u3}$); 4-я – лейкограниты ($l\gamma K_{2u4}$), субщелочные лейкограниты ($\epsilon l\gamma K_{2u4}$). Наиболее распространенными представляются породы третьей и четвертой фаз (Забродин и др., 2007).

Породы первой фазы относятся к нормальному ряду щелочности натриевой и калиево-натриевой серий. Породы второй фазы принадлежат к нормальному и субщелочному рядам калиево-натровой серии. Гранодиориты третьей фазы отличаются повышенные содержания Mg и K и пониженные – Ca. Граниты представлены нормальными и низкощелочными разновидностями. Четвертая фаза представлена лейкогранитами, относящимися к нормальному и субщелочному рядам пород калиево-натровой серии (Забродин и др., 2007).

В пределах Ульбанского террейна интрузивы ульбанского комплекса прорывают юрские терригенные породы и меловые вулканиты. Штоки гранодиоритов часто приурочены к разломам северо-восточного направления (Харитонычев, Вихлянцев, 1978).

Ульбанский комплекс относится к Хингано-Охотскому вулcano-плутоническому поясу, связывающему между собой Малохинганский, Урмийский, Баджальский, Ниланский и

Ульбанский террейны и представляющему из себя вулcano-магматические образования обстановок трансформных континентальных окраин. Особенности магматизма границ скольжения литосферных плит называют изолированные магматические ареалы на большой площади, антидромную последовательность (например, риолиты – бимодальная серия – базальты; адакиты, небольшие тела щелочных базитов и ультрабазитом, граниты А2-типа); разнородную геохимию, обусловленную смещением различных источников магм (Ханчук, 2000).

Как было отмечено выше, Ульбанский террейн принято рассматривать в составе Монголо-Охотского орогенного пояса (Парфенов и др., 1999; Khanchuk et al., 2015 и др.). Образование Ульбанского террейна происходило в юрско-раннемеловое время в результате аккреции юрских окраинно-континентальных шельфовых и турбидитовых комплексов к Северо-Азиатскому кратону и Монголо-Охотскому поясу в условиях крупномасштабных левосторонних сдвиговых перемещений в трансформной обстановке калифорнийского типа юрской континентальной окраины региона (Ханчук, 2000). Турбидиты Ульбанского террейна маркируют трансформную окраину Сибирского кратона, существовавшую до закрытия Монголо-Охотского океанического бассейна (Ханчук, 2000).

Однако существует точка зрения, согласно которой, Ульбанский террейн замещает по латерали террейны юрских аккреционных призм восточного обрамления Евразии и является частью Сихотэ-Алинского орогенного пояса, а его внутренняя структура обусловлена скучиванием перед блоком-упором (Галамский террейн МООП). При этом значительная часть Ульбанского турбидитового бассейна находилась южнее современного расположения вдоль восточной кромки Буреинского массива (Голозубов, 2006; Мартынюк, 2000).

Недавно полученные палеомагнитные данные по среднеюрским песчаникам эльгонской свиты Ульбанского террейна указывают на формирование этих пород в близэкваториальных широтах, что также свидетельствует в пользу того, что Ульбанский террейн относится к системе Сихотэ-Алинского орогенного пояса, так как для последнего характерны более низкие по сравнению с МООП палеошироты формирования (Песков и др., 2021).

Отсутствие раннедокембрийских цирконов и доминирование раннемезозойских цирконов с палеозойскими, нео- и мезопротерозойскими Hf-модельными возрастными в мезозойских метаосадочных породах соруканской и налдындинской свит Ульбанского террейна также позволяют предполагать, что Ульбанский террейн является фрагментом аккреционного комплекса северной окраины Амурского супертеррейна, а не наложенным прогибом на палеозойских образованиях Монголо-Охотского пояса или аккреционным комплексом южной окраины Северо-Азиатского кратона (Заика, Сорокин, 2020).

отложения, угли бурые (до 550 м); 6 - Маймагунская толща: дациты, риодациты, риолиты, их туфы, игнимбриты, андезиты, базальты (700 м); 7 - Савоякская толща: андезиты, андезибазальты, дациты, их туфы, лавобрекчии, туффиты, туфоалевролиты, туфопесчаники, туфоконгломераты, трахиандезиты, их лавобрекчии, игнимбриты (850 м); 8 - Тонум-макитская свита: алевролиты, песчаники, их тонкое переслаивание, аргиллиты, гравелиты, конгломераты, туфопесчаники (1700 м); 9 - Укурунрунская толща: песчаники, алевролиты, глинистые сланцы, гравелиты, брекчии (более 1700 м); 10 - Свита мыса Чокорингра: песчаники, алевролиты, аргиллиты, брекчии, конгломераты, гравелиты (600 м); 11 - Тохареуская свита: алевролиты, аргиллиты, кремнисто-глинистые породы, песчаники (1900 м); 12 - Эльгонская свита: песчаники, алевролиты, их тонкое переслаивание, аргиллиты, кремнисто-глинистые породы, брекчии, конгломераты, гравелиты (2450 м); 13 - Горбачинская свита и свита мыса Никта: песчаники, туфопесчаники, алевролиты, гравелиты, конгломераты (1100 м); 14 - Ассыйская свита: песчаники, туфопесчаники, алевролиты, туфоалевролиты, глинистые сланцы, кремнистые и кремнисто-глинистые породы, гравелиты, брекчии, базальты, туфы, туффиты (2300 м); Михалицинская свита (J₁₋₂th): песчаники, алевролиты, аргиллиты, пачки их тонкого переслаивания, брекчии, конгломераты, яшмы, кремнисто-глинистые породы, базальты (1500 м); 15 - Нимеленская свита: туфопесчаники, туфоалевролиты, кремнистые, кремнисто-глинистые и туфогенно-кремнистые породы, глинистые сланцы, песчаники, алевролиты, пачки их тонкого переслаивания, линзы гравелитов, конгломератов, брекчий, туфы, базальты (3200 м); 16 - Свита бухты Мамга: алевролиты, песчаники, гравелиты, конгломераты (1615 м); 17 - Малошантарская свита: алевролиты, песчаники, туфопесчаники, туффиты, базальты и их туфы, яшмы, микрокварциты (2800 м); 18 - Ламская свита: базальты, их туфы и лавобрекчии, алевролиты, песчаники, туфоалевролиты, туфопесчаники, яшмы (до 1600 м); 19 - Корельская свита: алевролиты, песчаники, долериты, туфы базальтов, яшмы, туффиты, брекчии (2800 м); 20 - Линдгольмская свита: песчаники, алевролиты, базальты, их туфы, яшмовидные породы, гравелиты, конгломераты, брекчии (2100 м); 21 - Свита мыса Внутреннего: песчаники, алевролиты, брекчии, базальты, их туфы, туффиты, яшмы, конгломераты, олистолиты известняков (2400 м); 22 - Свита острова Беличьего: песчаники, алевролиты, их тонкое ритмичное переслаивание, брекчии (3400 м). Субвулканические образования: 23 - дациты маймагунского комплекса; 24 - андезиты, трахиандезиты савоякского комплекса. Ульбанский комплекс: 25 - Четвертая фаза: лейкограниты; 26 - Четвертая фаза: субщелочные лейкограниты; 27 - Третья фаза: граниты, плагиограниты, гранит-порфиры, гранодиорит-порфиры, субщелочные граниты, граносиениты; 28 - Вторая фаза: диориты, монцодиориты, кварцевые диориты, кварцевые монцодиориты; 29 - Первая фаза: габбро, габбронориты. Состав вулканогенных образований: 30 - дациты, 31 - андезиты. 32 - контактовые роговики; 33 - геологические границы: а - достоверные, б - предполагаемые; 34 - региональные разрывные нарушения (надвиги): а - достоверные, б - предполагаемые; в - перекрытые вышележащими образованиями достоверные, г - предполагаемые; 35 - второстепенные разрывные нарушения неустановленной морфологии, достоверные; 36 - месторождение Кутын.

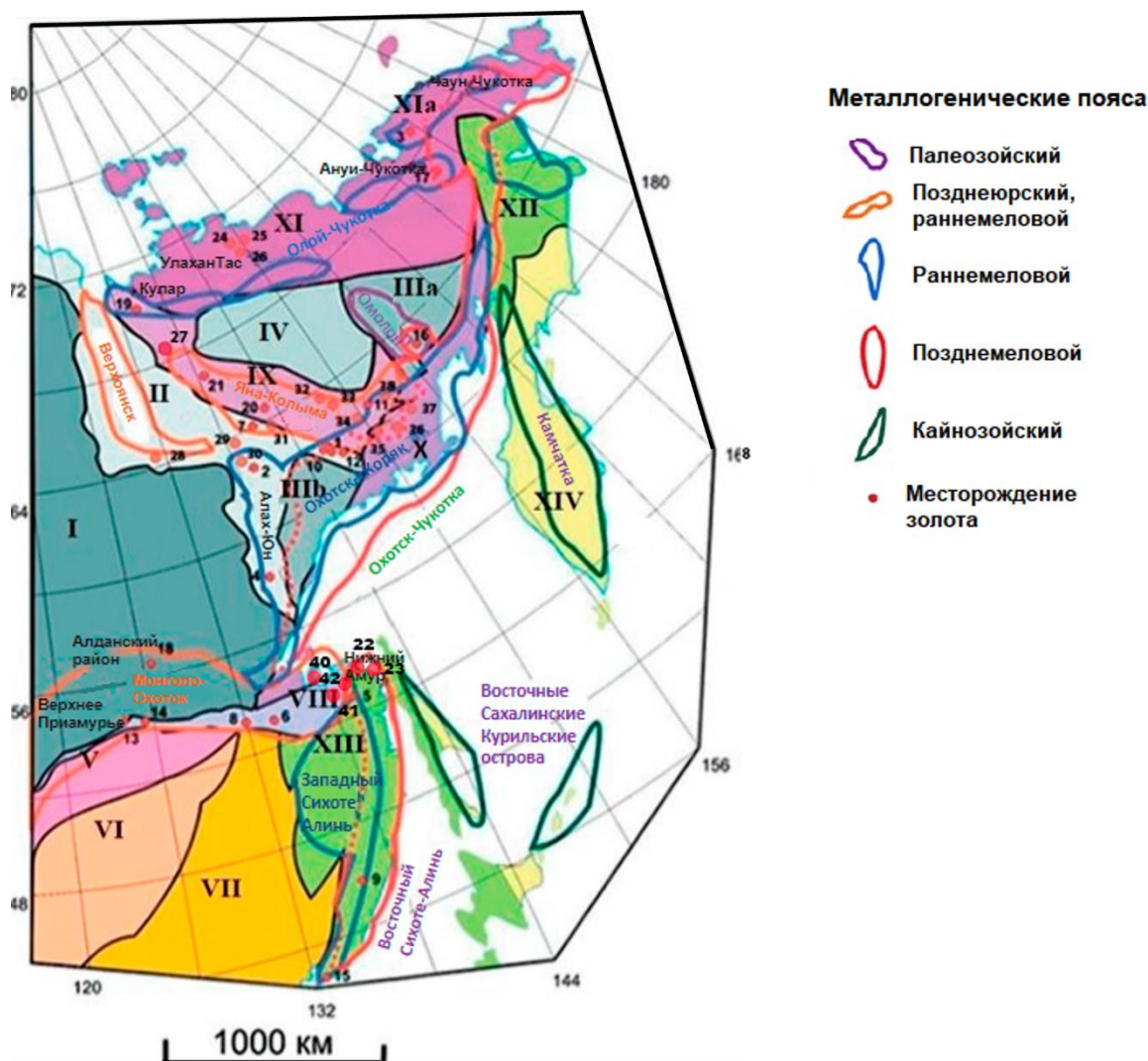


Рис. 2.4. Металлогенические пояса Дальнего Востока и некоторые золоторудные месторождения региона (по Goryachev, Pirajno, 2014; Vikent'eva et al., 2018 с доп. автора)

Условные обозначения. Основные тектонические единицы Дальнего Востока России: I – Сибирский кратон, II – Верхоянская деформированная пассивная континентальная окраина, IIIa – Омолонский кратонный террейн, IIIb – Охотский кратонный террейн, IV – остродужные террейны Колымской Петли; V–VII Среднеазиатский орогенный пояс: V – Аргунский кратонный террейн, VI – Солонкерский аккреционный террейн, VII – Буреино-Ханский кратонный террейн; VIII–XI Мезозойские орогены: VIII – Монголо-Охотский, IX – Яно-Колымский, X – Охотско-Корякский, XI – Арктический и (XIa) его Чукотский шельфовый террейн; XII–XIV – Мезозойско-Кайнозойские орогены: XII – Корякский, XIII – Сихотэ-Алинский и (XIV) Камчатско-Курильские островодужные террейны. Золоторудные месторождения: 1 – Наталка, 2 – Нежданинское, 3 – Майское, 4 – Дуэт-Юр, 5 – Агние-Афанасьевское, 6 – Токур, 7 – Бадран, 8 – Маломир, 9 – Глухое, 10 – Дегдекан, 11 – Утинка, 12 – Школьное, 13 – Березитовое, 14 – Кировское, 15 – Аскольд, 16 – Кубака, 17 – Купол, 18 – Куранах, 19 – Кючус, 20 – Сарылах, 21 – Сентачан, 22 – Многовершинное, 23 – Белая гора, 24 – Тугучак, 25 – Кандидатское, 26 – Арбатское, 27 – Неннели, 28 – Аркачан, 29 – Лево-Дубинское, 30 – Курум, 31 – Эргелях, 32 – Делянكير, 33 – Чистое, 34 – Басугунь, 35 – Теутэджак, 36 – Миякит, 37 – Дубач, 38 – Чепак, 40 – Кутын, 41 – Албазинское, 42 – Чульбаткан.

В строении месторождения принимают участие юрские терригенные толщи, меловые вулканиты, четвертичные образования. Интрузивные породы представлены породами ульбанского комплекса. Широко проявлены метасоматиты. Ниже на Рис. 2.5 приведена схематическая геологическая карта месторождения.

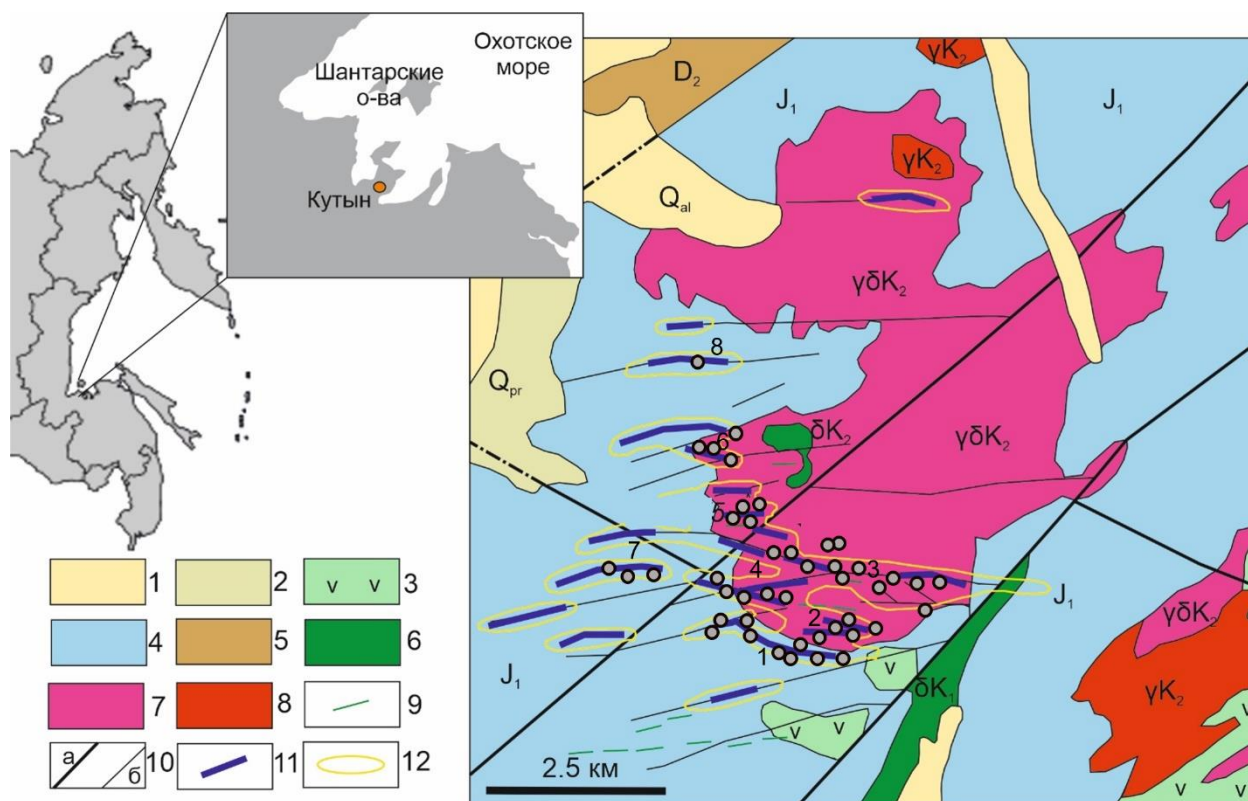


Рис. 2.5. Схематическая геологическая карта месторождения Кутын (по Трушину и др., 2021, с дополнениями автора)

1 — аллювиальные отложения Q_{al} , 2 — пролювиальные отложения Q_{pr} , 3 — андезиты K_2 , 4 — терригенные образования J_1 , 5 — терригенные образования D_2 ; 6–9 — интрузивные образования K_2 : 6 — диориты и габбро-диориты, 7 — гранодиориты и гранодиорит-порфиры, 8 — граниты, 9 — дайки андезитов; 10 — разломы: крупные (а) и менее крупные (б); 11 — рудные зоны; 12 — ореолы окolorудных безызвестковых изменений. Цифрами на карте обозначены основные рудные зоны: 1 — Седловинная, 2 — Перевальная, 3 — Геофизическая, 4 — Родниковая, 5 — Джуаты-2, 6 — Джуаты, 7 — Итыльская, 8 — Дельинская. Кружками указаны места отбора проб.

Описание геологического строения приведено по материалам В.И. Савинкова, 2013 г.

Кутынская толща (J_{1kt}), распространенная на севере и северо-западе месторождения, сложена разномерными песчаниками, алевролитами с линзами кремнистых и глинисто-кремнистых пород, седиментационными брекчиями и конгломератами. Мощность толщи более 1000 м (по В.И. Савинкову, 2013 г.).

Алгатинская толща (J_{1al}), широко развитая в пределах территории месторождения, представляет собой среднезернистые песчаники с гравийными обломками, с редкими прослоями

и линзами седиментационных брекчий, алевролитов. Мощность толщи – 1200 м (по В.И. Савинкову, 2013 г.).

Тропинковская толща (J_{2tr}), развитая в верховьях рек Кутын и Биранджа, представлена мелкозернистыми песчаниками и алевролитами с прослоями кремнистых и глинисто-кремнистых пород. Мощность толщи – 900 м (по В.И. Савинкову, 2013 г.).

Породы юрских терригенных толщ смяты в линейные складки северо-восточного простирания.

Выше с угловым несогласием залегают меловые вулканиты *Андезитовой толщи (K_{2an})* Ульбанской вулканоплутонической ассоциации. Породы представлены покровами андезибазальтов, андезитов, дацитов, их туфами, лавобрекчиями, туффитами, общей мощностью более 500 м (по В.И. Савинкову, 2013 г.).

Четвертичные отложения представлены морскими (*$Q_{шам}$*), аллювиально-морскими галечниками, песками и глинами и распространены в прибрежной области Ульбанского и Тугурского заливов. Аллювиальные отложения (*$Q_{ша}$*) развиты вдоль долин рек, где ими сложены террасы (по В.И. Савинкову, 2013 г.).

Современные аллювиальные (*Q_{lva}*) отложения слагают поймы рек и представлены грубообломочным материалом, а также песками и иловыми супесями. На склонах распространены пролювиально-делювиальные (*Q_{lvpd}*) глины, суглинки, илы, иловые супеси, щебни (по В.И. Савинкову, 2013 г.).

Юрские терригенные толщи прорваны интрузивными образованиями Биранджинского массива, который на поверхности представляет из себя несколько разобщенных выходов. Их пространственная сближенность, единая зона контактово-измененных пород свидетельствует в пользу принадлежности этих выходов к одному слабо эродированному массиву (Харитонычев, Вихлянцев, 1978). Массив имеет изометричную форму, ширина зоны ороговикованных пород говорит о его пологих контактах. В приконтактных частях преобладают мелкозернистые и порфирированные разновидности пород, для центральных частей характерны равномернозернистые структуры (Харитонычев, Вихлянцев, 1978).

Интрузивные породы месторождения относятся к Ульбанской вулканоплутонической ассоциации. Позднемеловой Биранджинский интрузив представлен тремя фазами: I фаза – габбродиориты, диориты, диоритовые порфиры; II фаза – кварцевые диориты, гранодиориты, гранодиорит-порфиры; III фаза – граниты, гранит-порфиры, дайки аплитов. С ростом содержания кремнекислотности от I-ой фазы к III-ей снижается содержание Ti, Fe, Al, Ca и повышается содержание K, Na. Наибольшее распространение получили гранодиориты второй фазы, которыми на территории месторождения сложен штокообразный массив площадью около 12,5 км² (Рис. 2.5). Эти гранодиориты подверглись интенсивной метасоматической переработке, с

которой связана рудная минерализация. Вмещающие породы ороговикованы. Дайковый комплекс представлен позднемеловыми базальтами, андезитами, дацитами, риолитами. Дайки андезитов занимают секущее положение по отношению к гранодиоритам, распространены, в частности, и в пределах Геофизической рудной зоны, где на них также накладываются метасоматические изменения.

Локализация зон интенсивной метасоматической переработки контролируется положением оперяющих разломов. Прожилково-вкрапленное оруденение локализовано в кварц-карбонат-серицитовых метасоматитах, развивающихся по гранодиоритам и песчаникам. В центральных частях зон метасоматитов размещаются линейные штокверки прожилков кварц-серицит-карбонатного состава и брекчии с кварцевым цементом, характеризующиеся высоким содержанием золота (Трушин и др., 2021). Содержание золота в руде достигает 76 г/т, в среднем составляя 3 г/т. На месторождении Кутын выделено 10 основных рудных зон, расположенных в эндо- и экзоконтактах Биранджинского массива. В серицит-кварцевых метасоматитах, развивающихся по песчаникам, локализованы рудные зоны Седловинная, Итыльская, Юбилейная, Южная, Открытая, Родниковая и Дельинская, а по гранодиоритам – Геофизическая, Джуаты и Перевальная.

Глава 3. Петрографическая характеристика гранодиоритов и метасоматитов

3.1. Петрографические особенности гранодиоритов Биранджинского массива

Гранодиориты серые, мелко-среднекристаллической гипидиоморфнозернистой, иногда порфирированной структуры, массивной текстуры. Породы состоят из плагиоклаза (35-40%), калиевого полевого шпата (20-25%), кварца (15-20%), биотита (5-10%) и роговой обманки (5-10%) (Рис. 3.1). Плагиоклаз идиоморфный, образует таблитчатые кристаллы с полисинтетическим двойникованием, по составу соответствует андезину № 30-45, в порфирированных разновидностях размер его вкрапленников достигает 5 мм. Часто вкрапленники плагиоклаза зональны: с более основной центральной частью и кислой краевой, вплоть до образования альбитовой оторочки. Калиевый полевой шпат и кварц выполняют промежутки между кристаллами плагиоклаза и образуют ксеноморфные выделения. В калиевом полевоом шпате отмечаются микропертитовые вроски плагиоклаза, в некоторых срезах наблюдается микроклиновидная решетка. Калиевый полевой шпат представлен двумя разновидностями – собственно КПШ и К-На полевым шпатом. Роговая обманка образует идиоморфные удлиненные кристаллы зеленого цвета, по составу отвечает актинолиту. Биотит в породе представлен крупными вытянутыми пластинками насыщенного бурого цвета, реже встречается мусковит. Акцессорные минералы представлены цирконом, рутилом, ильменитом, титанитом, апатитом.

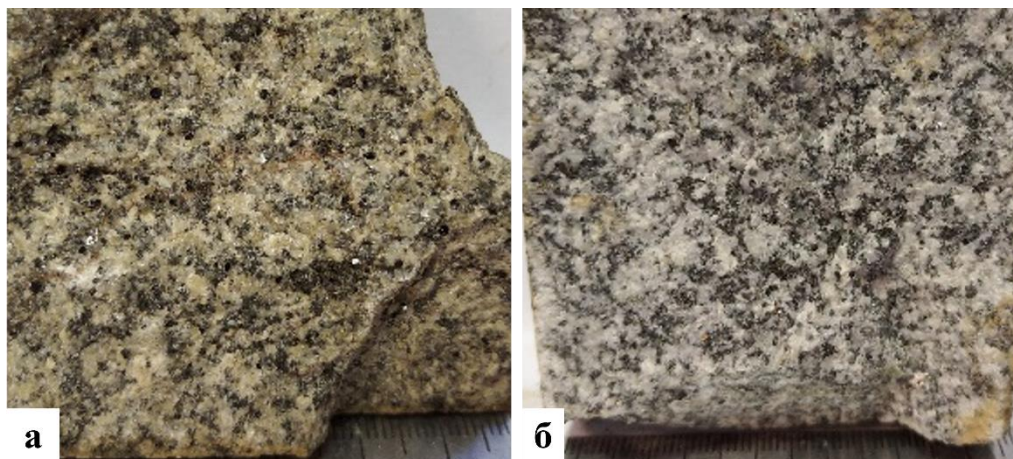


Рис. 3.1. Биотит-роговообманковые гранодиориты II фазы Биранджинского массива

3.2. Петрографические особенности метасоматитов

Метасоматиты по гранодиоритам светло-серого, зеленовато-серого цвета, среднезернистые, массивной текстуры (Рис. 3.2). Макроскопически метасоматические изменения проявляются в осветление темноцветных биотита и роговой обманки, окварцевании.

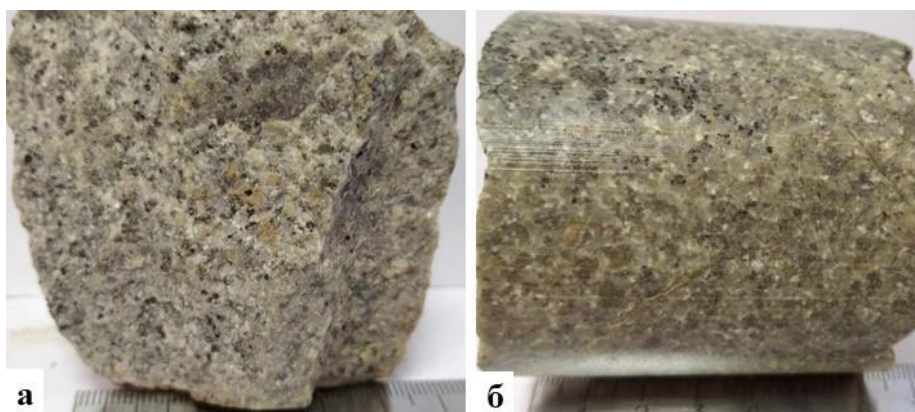


Рис. 3.2. Метасоматиты по гранодиоритам, Геофизическая рудная зона

На микроскопическом уровне в шлифах отмечается, что наиболее ранним процессом является хлоритизация биотита и роговой обманки (Рис. 3.3). Замещение биотита начинается вдоль плоскостей спайности.

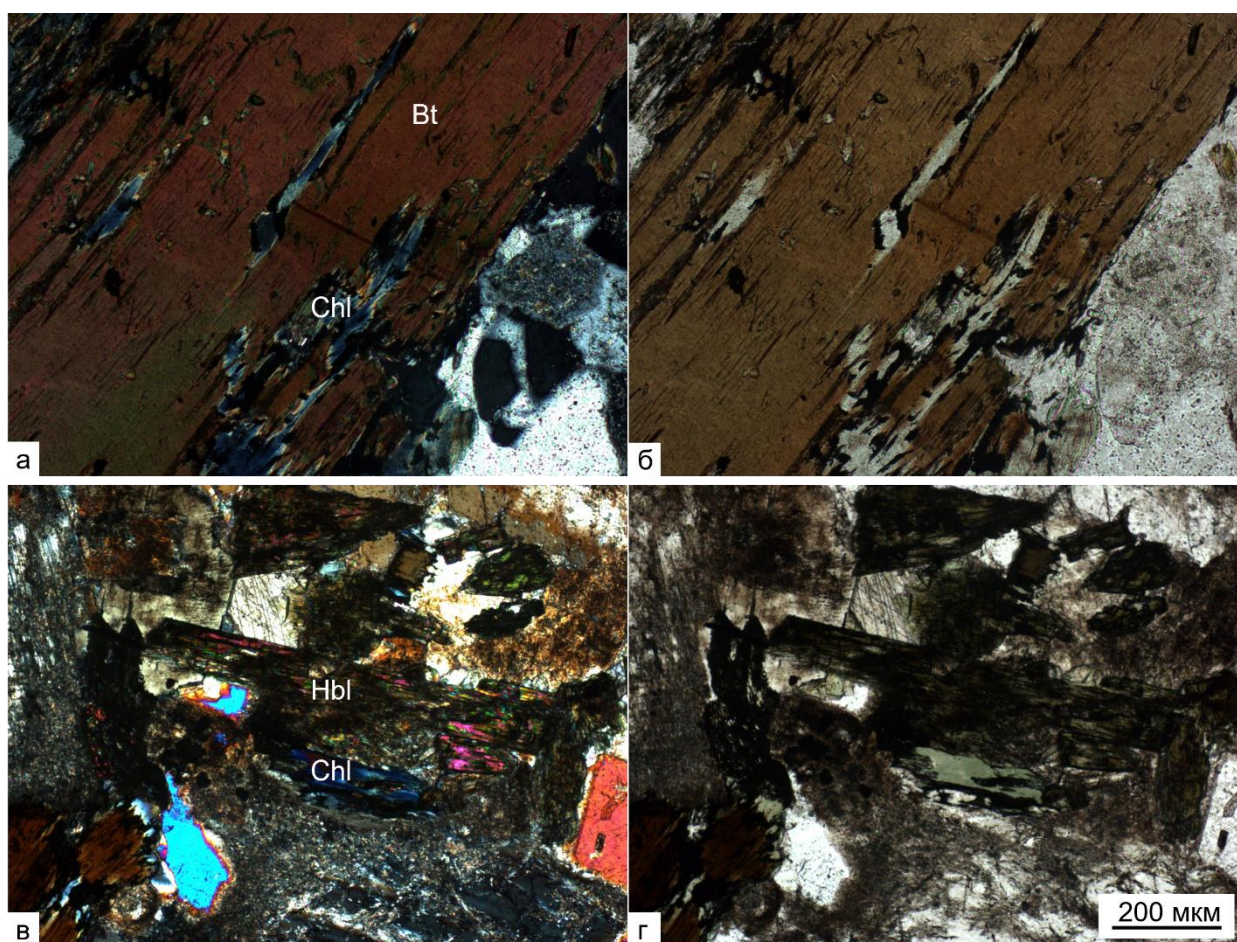


Рис. 3.3. Развитие хлорита по спайности биотита (а, б – обр. 348-1) и по роговой обманке (в, г – обр. 348-3). а, в – николи скрещены, б, г – николи параллельны

В метасоматизированных гранодиоритах в шлифах отмечается появление тонкочешуйчатого серицита, развивающегося по плагиоклазу, биотиту, хлориту, в меньшей мере по К-полевоому шпату (Рис. 3.4 в, г). В агрегатах серицитизированного биотита отмечаются рутил и пирит, развивающиеся согласно спайности биотита. Карбонат доломит-анкеритового ряда, реже кальцит замещает роговую обманку и плагиоклаз (Рис. 3.4 а, б). Замещение плагиоклаза серицитом и карбонатом происходит по зонам двойникования, а также по границам зерен. Реликтовый кварц корродирован, но появляется новообразованный тонкозернистый кварц. Подвергается изменению и калиевый полевой шпат породы, однако серицитизация по нему развивается органично. Тем не менее такой КФС насыщается газовой-жидкими включениями, становится мутным, а также меняется его примесный состав. В отдельных образцах отмечается новообразованный альбит. В метасоматитах увеличивается количество акцессорных рутила, апатита, монацита, торита, сохраняется реликтовый циркон. Отмечается сингенетичная вкрапленность сульфидов, большей частью представленных пиритом и арсенопиритом.

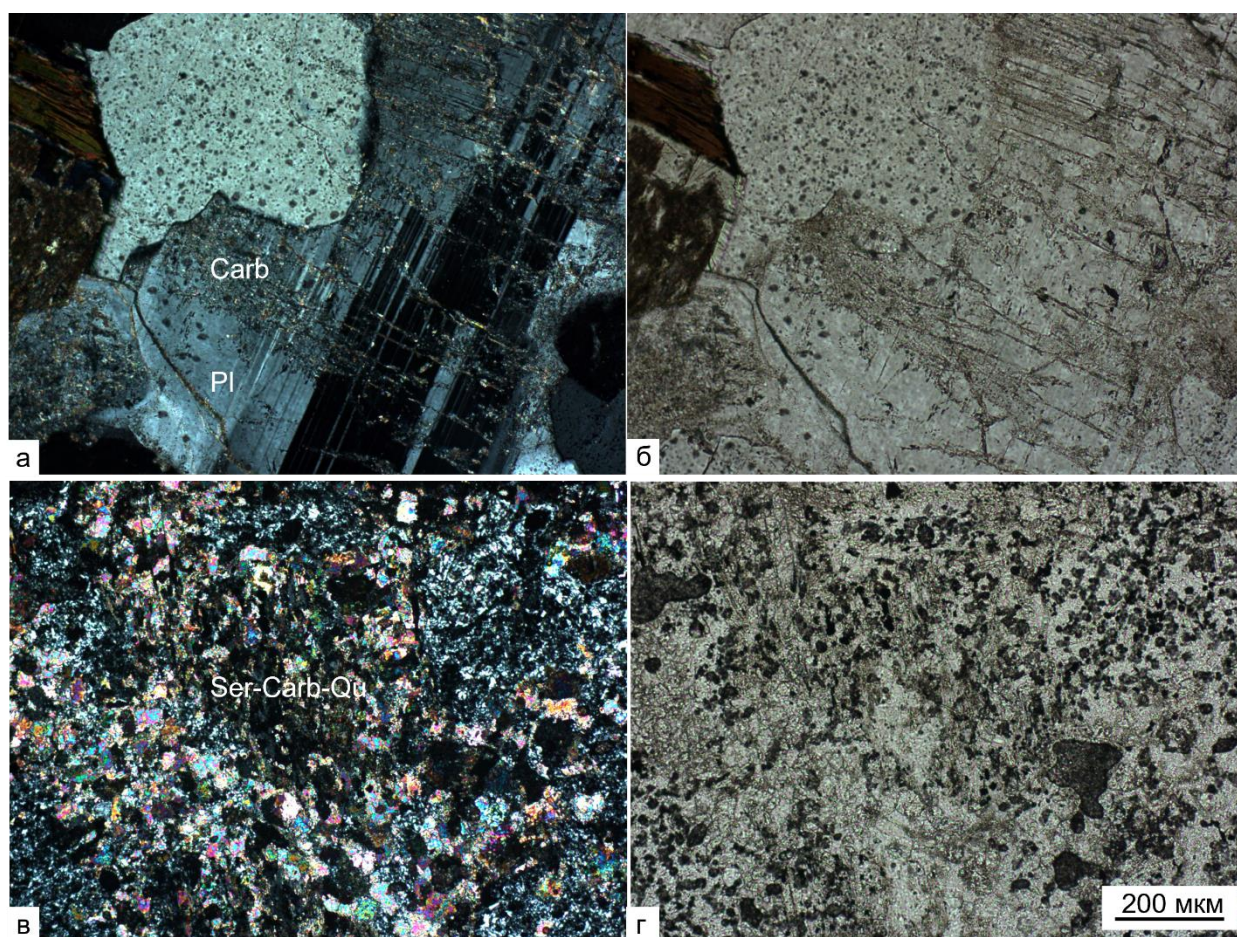


Рис. 3.4. Карбонатизация плагиоклаза (а, б – обр. 348-4), серицит-карбонат-кварцевый метасоматит по гранодиориту (в, г – обр. 2865-035). а, в – николи скрещены, б, г – николи параллельны

Метасоматиты по песчаникам представляют из себя породу серого, темно-серого цвета, тонко-мелкозернистой неравномернозернистой структуры, массивной, полосчатой, прожилковой текстуры (Рис. 3.5). По наблюдению в шлифах метасоматиты по песчаникам представляют собой тонкозернистый карбонат-серицит-кварцевый агрегат с реликтовыми обломочными зернами кварца и полевых шпатов. Зерна реликтового кварца изометричные, с неровными границами, часто в тонких срастаниях с серицитом (Рис. 3.6). Серицит образует спутанноволокнистый тонкокристаллический агрегат. В отдельных образцах отмечаются гнезда и прожилки турмалина.

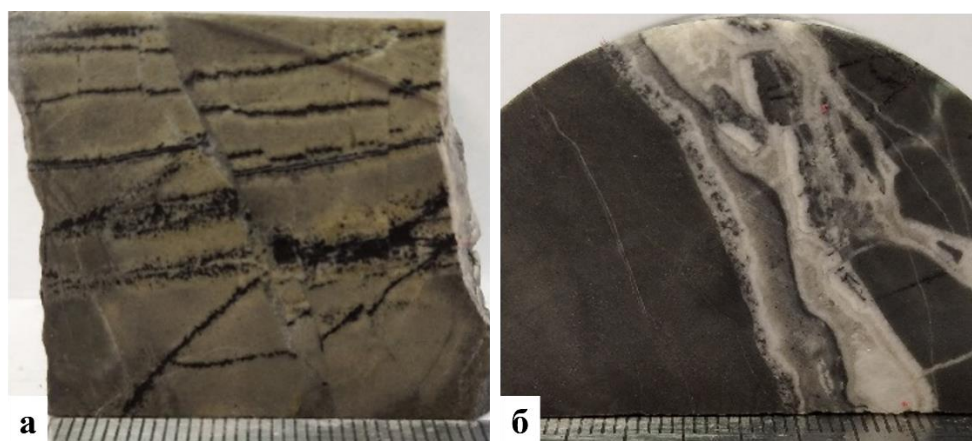


Рис. 3.5. Метасоматиты по песчаникам с турмалиновыми (а) и карбонат-кварцевыми (б) прожилками, Седловинная рудная зона

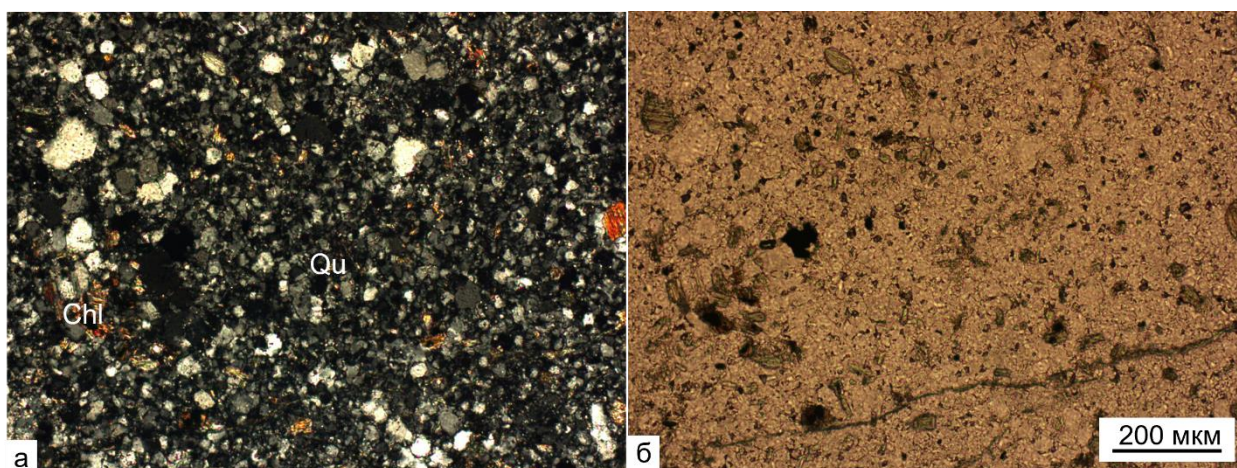


Рис. 3.6. Существенно окварцованный песчаник с хлоритом (обр. 565-3). а – николи скрещены, б – николи параллельны

Широко распространено карбонат-кварцевое прожилкование. Прожилки разноориентированные, мощностью от 1 мм до первых сантиметров, с четкими контактами. Для прожилков характерны полосчатые, гребенчатые, иногда крустификационные и стилолитовые текстуры, редко в центральных частях прожилков наблюдаются полости, выполненные кварцевой щеткой. Кварц прожилков от прозрачного до молочно-белого и серого, иногда

зональный. При густой сети прожилков можно говорить о жильных гидротермальных брекчиях (Рис. 3.7, Рис. 3.8). В таких брекчиях обломки гранодиоритов или песчаников неокатаны, неупорядочены по размеру, отношение обломков к жильному цементу существенно варьирует. Часть брекчий катаклазирована, что приводит к разрыву прожилков с образованием карбонат-кварцевых обломков, при этом обломки пород уменьшаются в размере, окатываются.

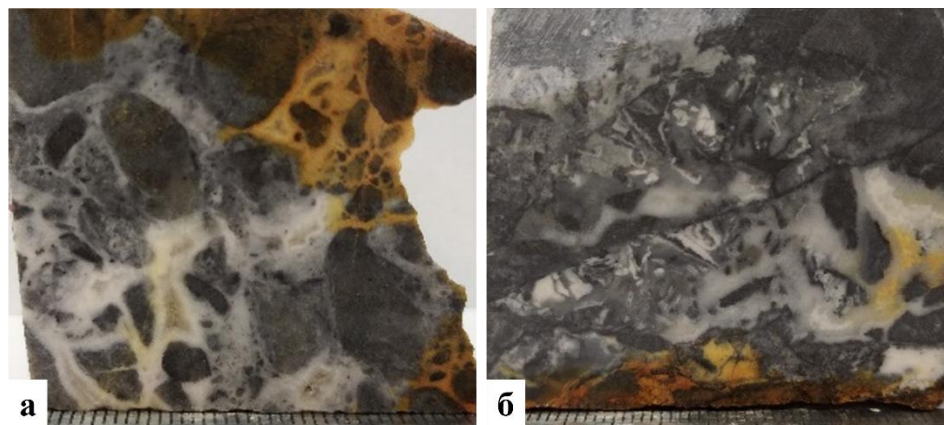


Рис. 3.7. Гидротермальные брекчии, Седловинная рудная зона

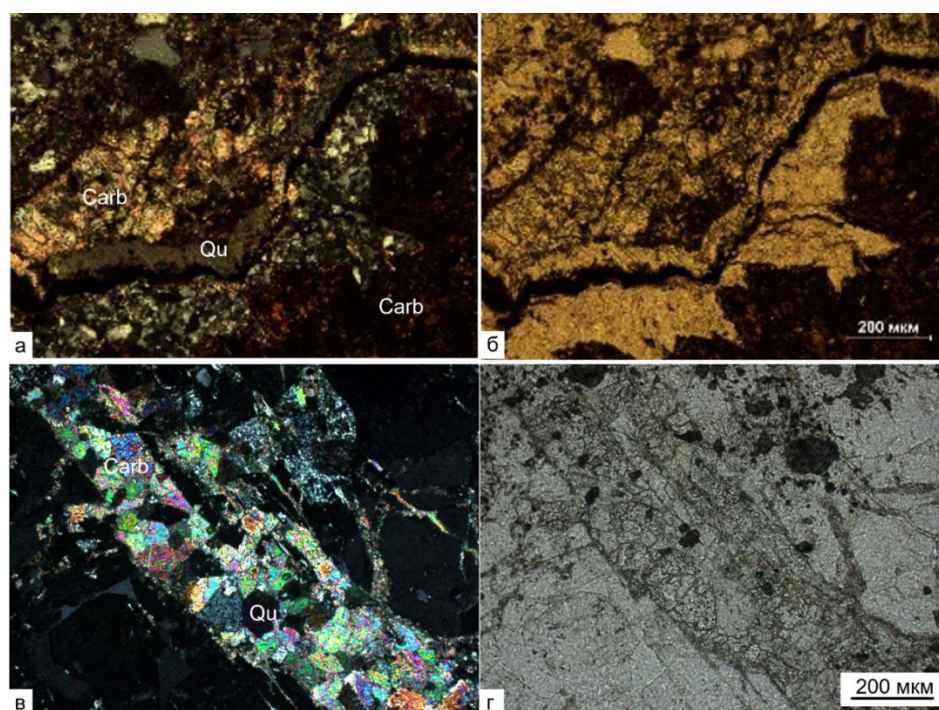


Рис. 3.8. Карбонат-кварцевые прожилки в метасоматитах (обр. 2865-035)
а, в – николи скрещены, б, г – николи параллельны

Подводя итог сказанному, отметим, что наиболее ранним процессом является хлоритизация, которая проявляется в замещении биотита и роговой обманки хлоритом. Как известно, этот низкотемпературный автометасоматический процесс часто завершает формирование интрузивов.

Исходя из описанного выше характера метасоматического преобразования вмещающих гранодиоритов, есть основание утверждать, что состав метасоматитов месторождения Кутын представлен минералами (серицит, карбонат, кварц, пирит), минералообразующее вещество которых заимствуется из породообразующих минералов гранодиоритов, подвергающихся процессам метасоматоза. Механизм такого процесса детально разработан профессором В.Ф. Барабановым для процесса грейзенизации на примере околожильного замещения гранодиорита на контакте с кварц-вольфрамитовыми жилами (Вольфрамовые..., 1996). Согласно выполненным петрографическим исследованиям, в процессе серицитизации плагиоклаза постоянно появляется карбонат, представляющий собой задействованность кальция высвободившейся анортитовой составляющей плагиоклаза (№ 40). При замещении биотита серицитом высвобождается железо, которое реализуется в виде пирита. Серицитизация амфибола приводит к высвобождению Mg, который входит в состав новообразованного карбоната. В отличие от вышеупомянутого процесса грейзенизации, где карбонат представлен кальцитом, здесь он отвечает минералам ряда доломит-анкерит, в составе которого реализуются Mg и Fe, высвободившиеся при замещении биотита и амфибола. Различие состава минеральных ассоциаций процесса грейзенизации (кварц – мусковит – пирит – флюорит) (Вольфрамовые..., 1996) и изучаемых березитов (кварц – серицит – карбонат – пирит) при схожем составе вмещающих пород обусловлено прежде всего различием состава метасоматизирующих флюидов – $H_2O + F$ в грейзенах и $H_2O + CO_2$ в березитах, а также в температуре кристаллизации.

Очевидно, что серицитизация и карбонатизация плагиоклаза приводят к высвобождению Na. Незначительное присутствие новообразованного альбита можно объяснить обратной реакцией замещения серицита альбитом в нижних более нагретых горизонтах. В случае такой реакции объем новообразованных минералов больше объема замещаемых, поэтому такой сценарий возможен в условиях декомпрессии, достигаемой за счет пористости внешних ореолов березитизации. Вероятно, и на месторождении Кутын на некотором удалении от изученных метасоматитов можно предполагать парагенезисы с альбитом, замещающим серицит, как это описано на Нежданнинском золоторудном месторождении в Якутии (Бортников и др., 2007).

Таким образом, основными новообразованными минералами метасоматитов являются кварц, серицит, карбонат анкерит-доломитового ряда, что позволяет относить изучаемые метасоматиты к березитовой формации (Жариков и др., 1998).

Глава 4. Геохимическая характеристика гранодиоритов Биранджинского массива и метасоматитов

4.1. Геохимические особенности гранитоидов Биранджинского массива

Химический состав пород и руд изучался методами рентгеноспектрального силикатного анализа, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-AES, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS в аналитической лаборатории ВСЕГЕИ.

Месторождение Кутын пространственно связано с Биранджинским интрузивом ульбанского комплекса, относящимся к габбро-гранодиорит-лейкогранитовой формации. Эти породы относятся к нормальному ряду щелочности с несколько повышенным содержанием щелочей, особенно К (Табл. 4.1). По типу щелочности являются калиево-натровыми. Соотношение фемичных элементов и щелочей позволяет отнести породы к высококалиевой известково-щелочной серии (Рис. 4.1, Рис. 4.2). По соотношению глинозема и щелочей на диаграмме в координатах А/НК и А/СНК гранитоиды попадают в поле плюмазитовых (Рис. 4.3).

Таблица 4.1. Петрохимический состав пород ульбанского комплекса (по Харитонычеву, Вихлянцеву, 1978, с добавлениями автора)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	50,72	50,00	58,77	62,6	62,7	66,90	71,21	70,82	61,11	64,39
TiO ₂	1,11	1,16	0,76	0,95	0,92	0,73	0,43	0,59	0,59	0,59
Al ₂ O ₃	15,26	19,11	16,75	14,12	13,41	13,78	13,45	13,27	15,92	16,05
Fe ₂ O ₃	3,81	3,29	2,81	1,90	2,12	1,25	1,00	1,71	4,78	4,88
FeO	7,19	6,49	4,54	4,29	3,95	2,77	2,61	1,80	-	-
MnO	0,14	0,16	0,13	0,09	0,12	0,05	0,06	0,06	0,09	0,09
MgO	10,23	9,49	5,49	4,37	4,18	2,51	1,89	1,45	2,60	2,63
CaO	7,89	5,09	2,95	3,26	3,13	1,92	1,33	0,97	4,14	4,17
Na ₂ O	2,35	2,92	3,48	3,28	2,98	3,42	3,37	3,78	3,02	3,05
K ₂ O	0,44	1,12	2,71	3,16	3,38	4,44	4,16	4,88	3,37	3,41
H ₂ O ⁺	0,80	1,05	0,90	0,34	0,23	0,09	0,51	-	-	-
P ₂ O ₅	0,24	0,13	0,16	0,39	0,23	0,25	0,14	0,22	0,16	0,16
CO ₂	0,18	0,15	0,17	-	2,40	-	0,19	-	-	-
SO ₃	0,02	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-
П.п.п.	-	-	-	1,33	-	1,83	-	0,77	-	-
Сумма	100,38	100,16	99,62	100,08	99,75	99,94	100,36	100,32	95,77	99,41

Примечания: 1, 2 – габбродиорит, 3 – диорит, 4 – кварцевый диорит, 5 – гранодиорит, 6 – гранодиорит-порфир, 7, 8 – роговообманково-биотитовый гранит, 9, 10 – гранодиориты II фазы Биранджинского массива.

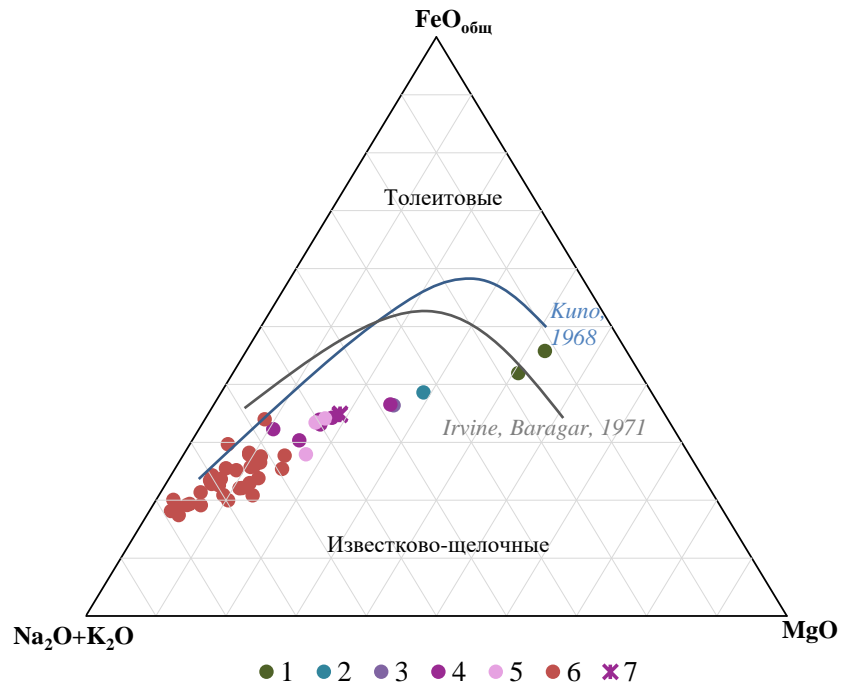


Рис. 4.1. Положение точек состава пород ульбанского комплекса (по Харитонычеву, Вихлянцеву, 1978; Кислякову и др., 2001 с добавлениями автора) на диаграмме AFM (по Kuno, 1968; Irvine, Baragar, 1971). 1 – габбро-диориты, 2 – диориты, 3 – кварцевые диориты, 4 – гранодиориты, 5 – гранодиорит-порфиры, 6 – граниты, 7 – гранодиориты II фазы Биранджинского массива

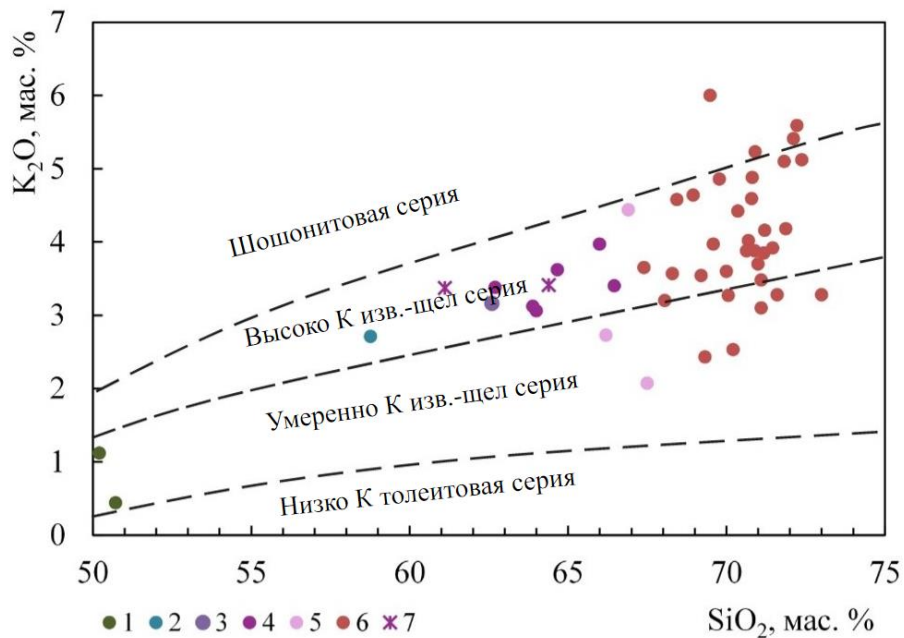


Рис. 4.2. Положение точек состава пород ульбанского комплекса (по Харитонычеву, Вихлянцеву, 1978; Кислякову и др., 2001 с добавлениями автора) на диаграмме K_2O-SiO_2 выделения серий магматических пород по содержанию калия (Pecserillo, Taylor, 1976). 1 – габбро-диориты, 2 – диориты, 3 – кварцевые диориты, 4 – гранодиориты, 5 – гранодиорит-порфиры, 6 – граниты, 7 – гранодиориты II фазы Биранджинского массива

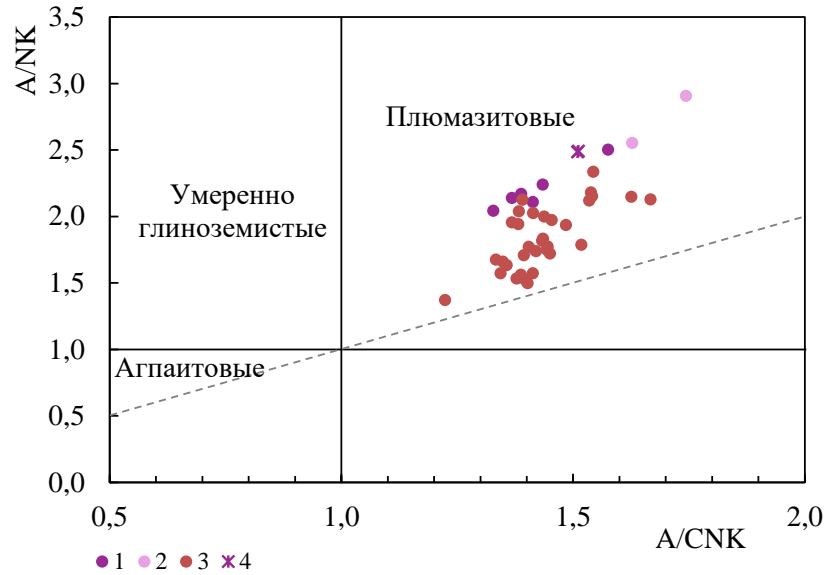


Рис. 4.3. Положение точек состава гранитоидов ульбанского комплекса (по Харитонычеву, Вихлянцеву, 1978; Кислякову и др., 2001 с добавлениями автора) на диаграмме Shand, 1943. A/CNK ($=Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$) и $A/NK = Al_2O_3/(Na_2O+K_2O)$. 1 – гранодиориты, 2 – гранодиорит-порфиры, 3 – граниты, 4 – гранодиориты II фазы Биранджинского массива

Геодинамические условия формирования пород оценивались с помощью общепринятых дискриминационных диаграмм (Pearce et al., 1984; Harris et al., 1986) (Рис. 4.4). Как будет показано далее, содержание Y и Nb в метасоматитах сопоставимо с содержаниями в гранодиоритах. Концентрация Rb в метасоматитах выше, чем в исходных гранодиоритах, однако даже повышенные содержания попадают в одно поле с составами неизмененных гранодиоритов. Это позволило вынести на диаграммы, помимо точек состава гранодиоритов, составы развивающихся по ним метасоматитов.

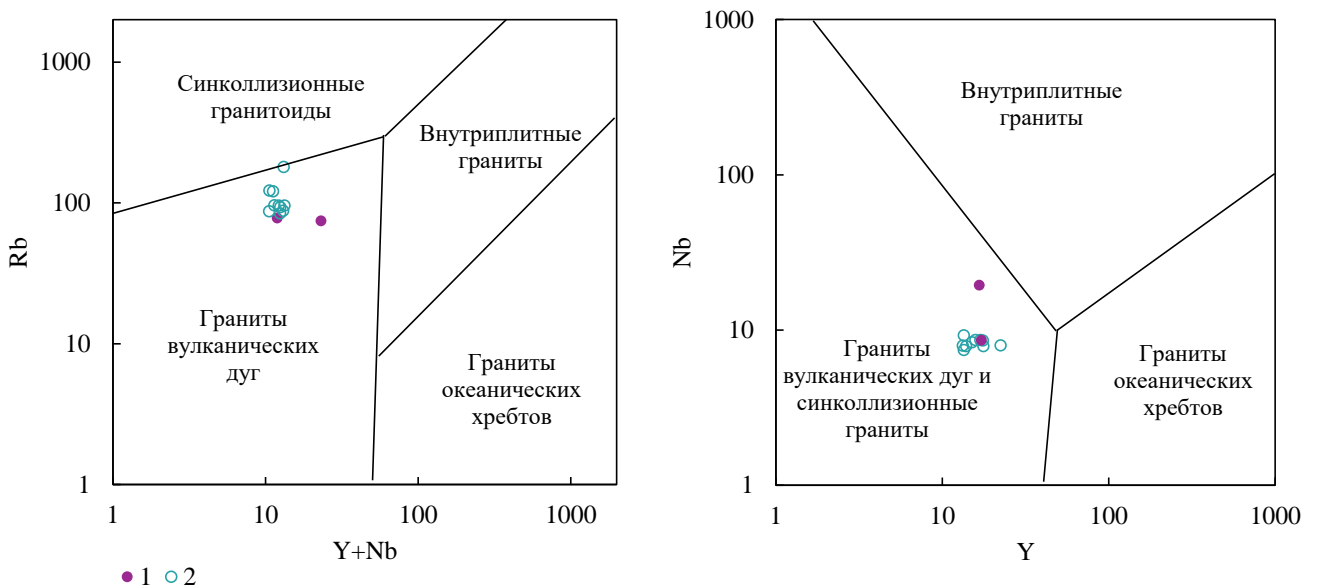


Рис. 4.4. Положение точек гранодиоритов II фазы Биранджинского массива и метасоматитов по ним на геодинамических диаграммах (Pearce et al., 1984; Harris et al., 1986). 1 – гранодиориты, 2 – метасоматиты по гранодиоритам

Содержания ряда редких элементов (Rb, Y, Nb) указывают на островодужные или коллизионные обстановки образования (Рис. 4.4). Однако отметим, что для магматизма обстановок трансформных континентальных окраин характерны широкие вариации содержания редких элементов, связанные со смешением различных источников магм (Ханчук, 2000).

4.2. Геохимические особенности метасоматитов

Для петрохимических исследований метасоматитов были отобраны образцы с разной степенью проявления метасоматических изменений и не содержащие кварц-карбонатных прожилков. Образцы представлены рядом метасоматитов от слабоизмененных гранодиоритов с хлоритом и доломитом (проба 1511-075) до полнопроявленных карбонат-серицит-кварцевых березитов (пробы 558, 558/5), а также метасоматизированными породами дайкового комплекса (пробы 2-2, 3-1).

В исследование вошли результаты анализа композитных проб геотехнологического картирования (ГТК), сгруппированных по литотипам и представленных березитами по гранодиоритам (20 проб) и песчаникам (27 проб) (Приложения 1 и 2). Химический состав проб ГТК анализировался методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ICP-AES с предварительным сплавлением с метаборатом лития (16 элементов) и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS с предварительным мультикислотным разложением проб (48 элементов) («СЖС Восток Лимитед»). Содержание благородных металлов (Au, Ag) определено пробирным методом анализа («СЖС Восток Лимитед»), серы - методом атомно-эмиссионной спектроскопии (химико-аналитическая лаборатория, АО «Полиметалл Инжиниринг»).

Как видно из Табл. 4.2, петрохимическое отличие метасоматитов от гранодиоритов заключается в пониженном содержании Al_2O_3 , Na_2O (за исключением одного анализа) и повышенном – K_2O . Метасоматиты по породам дайкового комплекса отличаются более низкие содержания SiO_2 и K_2O и более высокие – TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , что отражает более основной состав протолита.

Для метасоматитов характерны повышенные концентрации Ag, As, Sb, Cu, Pb, W, Co, Ni (Табл. 4.2). Относительно высокие содержания Te и Bi в отдельных пробах свидетельствуют о крайне неравномерном распределении минералов этих элементов в породе. Действительно, теллуриды развиты ограниченно, минералы висмута нами не наблюдались.

Содержание золота положительно коррелирует с Ag, As, Sb, Te, Bi, Cu, Pb, что находит подтверждение в минералах продуктивных ассоциаций месторождения.

Таблица 4.2. Содержание петрогенных и редких элементов в гранодиоритах, метасоматитах по гранодиоритам и по породам дайкового комплекса месторождения Кутын

Образец	348	349	1511-075	0521-042	3209-083	0509-037	558	558/5	2-2	3-1
Порода	Гранодиориты		Метасоматиты							
			по гранодиоритам						по породам дайкового комплекса	
Рудн. зона	Геофизическая						Джуаты		Геофизическая	
Глубина, м	72	114	76	45	72	44	93	95	2	2
Содержание компонента, масс. %										
SiO ₂	61,11	64,39	61,48	63,42	63,78	62,81	62,81	63,29	56,31	44,97
TiO ₂	0,59	0,59	0,60	0,61	0,61	0,61	0,52	0,52	1,00	1,24
Al ₂ O ₃	15,92	16,05	15,65	14,85	15,12	14,46	13,79	14,06	19,03	12,32
Fe ₂ O ₃	4,78	4,88	4,83	4,66	4,88	5,03	4,25	4,51	8,15	12,32
MnO	0,09	0,09	0,10	0,08	0,09	0,09	0,06	0,06	0,26	0,26
CaO	4,14	4,17	3,80	3,61	4,17	4,07	3,44	3,45	3,85	7,98
MgO	2,60	2,63	2,75	2,39	2,51	2,67	1,42	1,42	3,86	13,98
Na ₂ O	3,02	3,05	3,60	3,05	3,02	3,00	1,27	1,20	1,69	0,43
K ₂ O	3,37	3,41	3,69	3,67	3,69	3,82	4,81	5,10	0,87	1,79
P ₂ O ₅	0,16	0,16	0,15	0,13	0,13	0,14	0,16	0,15	0,19	1,03
П.п.п.	-	-	-	-	1,94	-	-	-	4,97	3,60
Сумма	95,77	99,41	96,63	96,48	99,93	96,69	92,53	93,75	100,00	99,92
Содержание элемента, ppm										
Ba	396	401	477	368	423	435	428	425	338	272
Sr	231	236	232	189	239	214	127	119	257	177
Rb	74,9	78,3	87,4	84,5	93,4	96,3	121	123	32,0	57,4
Co	12,1	12,7	9,36	10,6	10,6	12	12,2	11	14,5	34,4
Cr	72	75	150	146	186	169	53,9	54,1	33,7	821
Ni	15,4	16,4	13,3	16,4	16,1	17,4	15	14,2	3,26	201
V	115	129	112	116	113	110	89,7	93,1	182	255
Zn	42,8	50,4	46,7	48,2	48,7	50,7	56,1	51,8	78,4	201
Cu	19,9	22,6	5,09	6,68	14,3	18,4	68,2	64	14,2	6,21

Образец	348	349	1511-075	0521-042	3209-083	0509-037	558	558/5	2-2	3-1
As	294	272	23,6	19,2	26,9	13	1890	1840	3,9	15,2
Ag	0,057	0,07	0,30	0,23	0,25	0,34	0,9	0,76	0,21	0,21
Sn	1,2	1,6	0,72	0,79	1,43	2,05	2,08	1,63	1,70	2,81
Sb	8,07	9,28	6,27	11,0	19,8	8,12	31,9	29,2	0,88	7,79
Bi	0,89	0,53	1,02	0,05	0,18	0,15	0,78	0,74	<0,1	0,22
Zr	124	115	110	130	139	111	123	108	153	356
Hf	3,62	3,3	3,11	3,18	4,15	2,79	3,26	2,72	3,79	8,50
Nb	19,5	8,62	7,44	9,27	8,36	8,64	7,95	7,88	7,64	7,30
Y	16,7	17,2	13,5	13,5	15,1	15,8	13,3	13,9	22,8	24,9
Mo	2,7	4,77	14,6	8,03	6,0	7,66	3,69	5,13	0,6	<0,6
Pb	15,7	17,7	17,6	19,4	24,2	20,9	17,5	16,1	14,1	41,4
Ga	16,5	16,8	15,9	18,7	16,9	18	15,7	14,2	20,1	18,9
W	6,89	6,46	3,59	2,91	2,49	3,33	52,4	49,7	<0,5	<0,5
Th	8,3	8,86	9,89	9,14	10,4	9,4	10,5	11,3	5,38	11,0
U	2,92	3,09	3,63	3,2	6,11	3,11	4,62	3,94	1,01	3,21
La	23,2	22,9	22,4	21,5	23,2	24,3	23,6	23,7	22,3	70,7
Ce	42,9	42,7	41,4	40,0	47,0	43,6	44,0	46,4	40,5	153
Pr	5,74	5,52	4,32	4,16	4,78	5,01	5,31	5,00	5,20	19,6
Nd	18,8	15,6	13,9	13,6	16,5	16,4	15,1	17,6	21,8	85,2
Sm	3,67	2,95	3,30	2,34	3,87	3,26	2,33	2,15	3,37	14,1
Eu	0,65	0,77	0,61	0,82	0,54	0,66	0,82	0,55	1,34	3,37
Gd	3,10	3,27	2,35	2,98	2,77	2,42	3,16	2,34	3,94	9,76
Tb	0,50	0,43	0,37	0,41	0,61	0,45	0,51	0,56	0,47	1,11
Dy	2,74	3,54	2,41	2,99	2,45	2,70	2,30	2,17	3,51	5,72
Ho	0,71	0,55	0,60	0,53	0,61	0,47	0,55	0,49	0,72	1,00
Er	1,91	1,75	1,63	1,67	1,91	1,55	1,29	1,63	2,39	2,63
Tm	0,26	0,21	0,23	0,15	0,31	0,23	0,17	0,14	0,28	0,28
Yb	1,46	1,20	1,51	1,10	1,37	1,49	1,20	1,10	2,67	2,04
Lu	0,23	0,26	0,14	0,23	0,21	0,18	0,20	0,15	0,33	0,23
REE	106	102	95,2	92,5	106	103	101	104	109	369

Образец	348	349	1511-075	0521-042	3209-083	0509-037	558	558/5	2-2	3-1
LREE	94,96	90,4	85,9	82,4	95,9	93,2	91,2	95,4	94,5	345,9
HREE	10,9	11,2	9,24	10,1	10,2	9,49	9,38	8,58	14,31	22,76
LREE/HREE	8,70	8,07	9,30	8,19	9,36	9,82	9,72	11,12	6,61	15,20
Eu/Eu*	0,59	0,76	0,67	0,95	0,51	0,72	0,93	0,75	1,13	0,88
La _N /Lu _N	10,50	9,17	16,66	9,73	11,50	14,05	12,28	16,45	7,04	32,18
La _N /Yb _N	10,81	12,98	10,09	13,30	11,52	11,10	13,38	14,66	5,68	23,63
Gd _N /Yb _N	1,74	2,23	1,27	2,22	1,65	1,33	2,15	1,74	1,20	3,92
K/Rb	375	363	352	362	329	331	331	346	228	260
K/Ba	70,9	70,9	64,5	83,1	72,7	73,2	93,7	100,0	21,56	54,80
Rb/Sr	0,32	0,33	0,38	0,45	0,39	0,45	0,95	1,03	0,12	0,32
Ti/V	30,8	27,4	32,1	31,5	32,4	33,2	34,8	33,5	33,04	29,18
U/Th	0,35	0,35	0,37	0,35	0,59	0,33	0,44	0,35	0,19	0,29

Несмотря на схожий макроэлементный состав, метасоматиты наследуют геохимические черты протолита: метасоматиты по гранодиоритам по сравнению с метасоматитами по песчаникам (Приложение 2) отличаются более высокими содержаниями Rb, V, Cr (Красюкова и др., 2022).

Редкоэлементный состав метасоматитов по породам дайкового комплекса отличается пониженным содержанием Rb, As, Mo, W, повышенным – Co, V, Zn, Zr, что также обусловлено особенностями состава протолита. Состав двух изученных проб метасоматитов по дайкам контрастен по Cr, Ni: их содержание отличается на порядки.

Концентрации редкоземельных элементов (РЗЭ) в метасоматитах по гранодиоритам достигают 106 ppm, отмечается обогащение легкими лантаноидами ($La_N/Yb_N = 10,09 - 14,66$), причем наибольшие значения La_N/Yb_N -отношения отвечают наиболее метасоматически измененным породам. Закономерно спектр распределения РЗЭ демонстрирует отрицательный наклон с преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми. На спектрах присутствует отрицательная Eu-аномалия (от 0,51 до 0,95, в среднем 0,73). Иногда наблюдается тетрад-эффект М-типа с выпуклым профилем. Проявление тетрадного эффекта связывают с взаимодействием расплава с высокотемпературными водными флюидами и гидротермальными растворами (Lee et al., 1994; Irber, 1999; Tang, Liu, 2002; Скублов, 2005) (Рис. 4.5). Спектр распределения РЗЭ метасоматитов, вероятно, является частично унаследованным: уровень накопления, наклон, Eu-аномалия характерны для гранодиоритов, однако характер распределения тяжелых РЗЭ свидетельствует об

их подвижности в гидротермально-метасоматическом процессе. Вероятно, в процессе метасоматоза, например, при карбонатизации плагиоклаза и роговой обманки, происходило перераспределение РЗЭ в новообразованные карбонаты, фосфаты (монацит, ксенотим, апатит), отмечена находка диссакисита-(Ce).

Концентрации РЗЭ в метасоматизированных породах дайкового комплекса отличаются более высокими значениями – до 370 ppm. Характер спектра, вероятно, также является унаследованным: редуцированная отрицательная или слабая положительная Eu-аномалия указывают на более основной состав исходной породы.

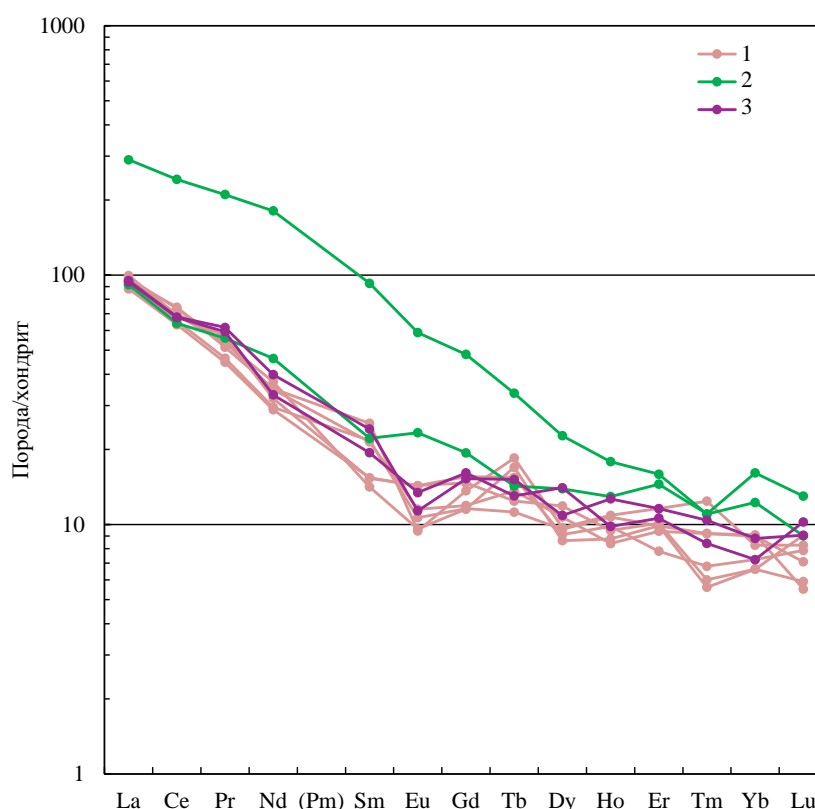


Рис. 4.5. Спектр распределение РЗЭ в гранодиоритах и метасоматитах, нормированных на хондрит (Sun, McDonough, 1989)

1 – метасоматиты по гранодиоритам, 2 – метасоматиты по породам дайкового комплекса, 3 – гранодиориты

Для оценки изменения химического состава пород при метасоматозе был рассчитан баланс масс (по Булаху, 1995). Для приведенных к 100% анализов проб были рассчитаны числа атомов катионов на 1 nm^3 по формуле $N_i = RPr$, где R – переходный коэффициент для оксидов, P – содержание оксида в мас. %, ρ – плотность породы г/см^3 . Для оценки баланса масс вычисляется значение ΔN – разность между N_i метасоматита и исходной породы. В расчете использованы средние плотности неизмененного гранодиорита ($2,59 \text{ г/см}^3$) и метасоматитов по гранодиоритам

(2,62 г/см³). Определение плотности образцов проведено в лаборатории инженерной геологии АО «Полиметалл Инжиниринг». Содержание углерода рассчитано исходя из содержания карбонатов в пробе.

Как видно из Рис. 4.6, в процессе метасоматоза происходит значительный привнос К и CO₂, перераспределяются Mg, Ca, Fe, выносятся Si, Al и Na, а также растет K₂O/Na₂O-отношение. Исходя из преобразований породообразующих минералов, можно предполагать, что околорудные изменения образованы в результате углекислотного метасоматоза, который сопровождается выносом кремнезема и его последующим отложением в жилах.

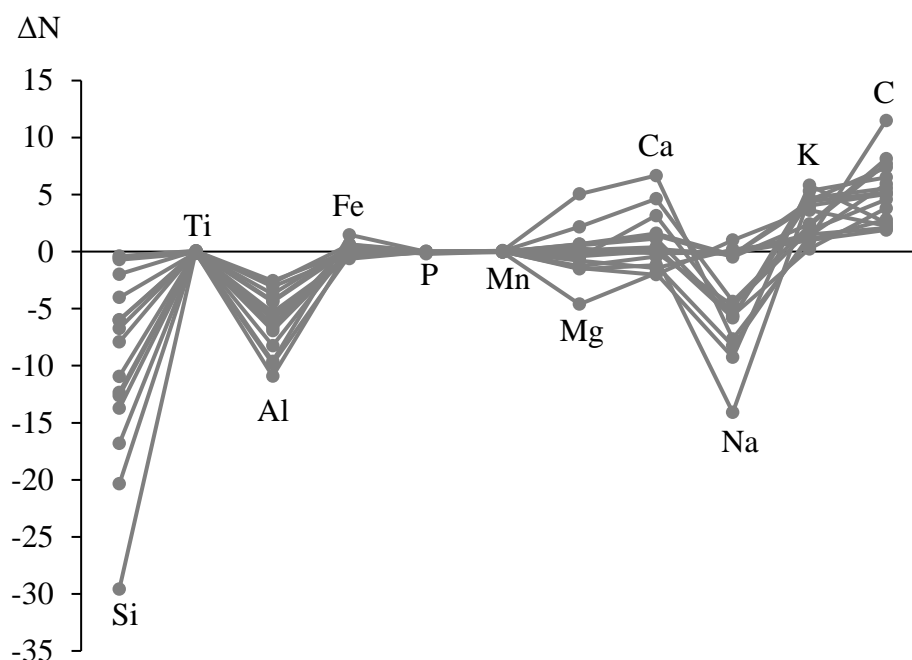


Рис.4.6. Поведение петрогенных элементов при метасоматических изменениях гранодиоритов месторождения Кутын

ΔN – разность между N_i (число атомов на 1 нм³) метасоматита и исходной породы

Для оценки степени изменения микроэлементного состава гранодиоритов и песчаников при березитизации были рассчитаны коэффициенты накопления, представляющие из себя отношения содержания элемента в рудоносном метасоматите к его содержанию в неизменной породе.

Как видно из Рис. 4.7 и Рис. 4.8, изменение микроэлементного состава при березитизации заключается в выносе Ba и Sr - элементов, изоморфно входящих в плагиоклаз, и накоплении рудных элементов, отражающих минеральные ассоциации самородного золота – Ag, Bi, Cu, Zn, Sb, As, S (Красюкова и др., 2022). При березитизации Th и U характеризуются инертным поведением и концентрируются в собственных минералах или пирите (Арбузов, Рихванов, 2009), что косвенно подтверждается достаточно широким распространением акцессорного торита в изучаемых метасоматитах.

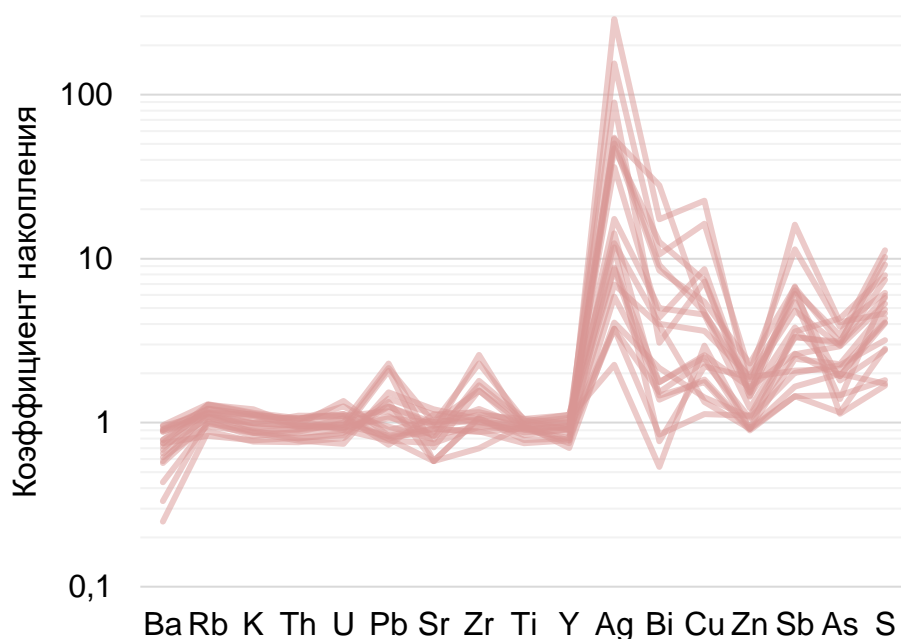


Рис. 4.7. Изменение микроэлементного состава гранодиоритов при березитизации (коэффициент накопления - отношение содержания элемента в рудоносном метасоматите к его содержанию в неизменной породе)

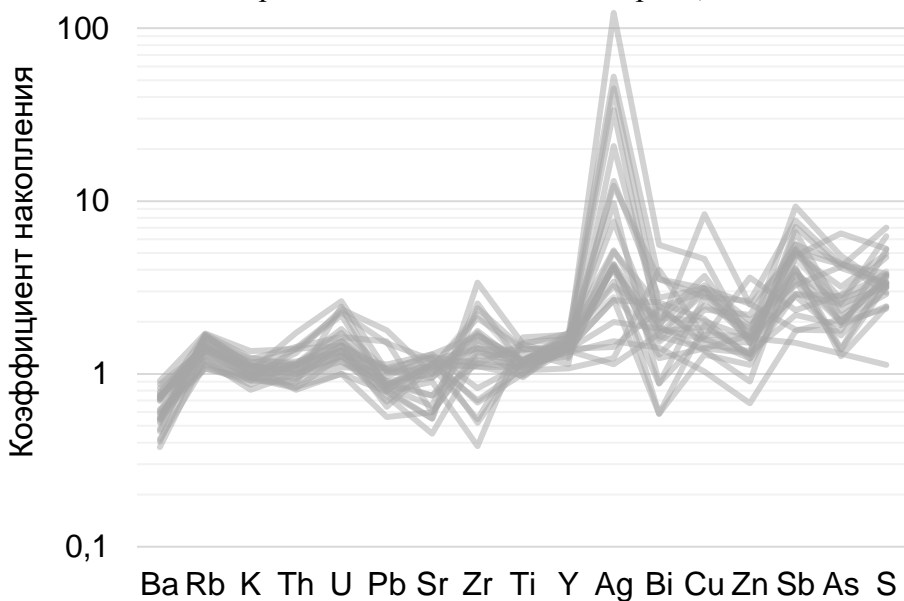


Рис. 4.8. Изменение микроэлементного состава песчаников при березитизации (коэффициент накопления - отношение содержания элемента в рудоносном метасоматите к его содержанию в наименее измененном песчанике)

Таким образом, для оценки метасоматических изменений пород могут быть использованы К/Ва-, Rb/Sr-отношения, которые увеличиваются от 70,9 и 0,32 в неизменном гранодиорите до 100,0 и 1,03 в березите, соответственно. Как известно, эти индикаторные отношения принято использовать для оценки степени кристаллизационной дифференциации гранитоидов (Сырицо, 2002). Однако эти же отношения существенно эволюционируют в гидротермальных процессах, связанных с золотым оруденением (Kerrick, Fryer, 1988; Бортников и др., 2007).

Глава 5. Минералогия метасоматитов месторождения Кутын

5.1 Минеральный состав метасоматитов

Для изучения рудной минерализации из руд Седловинной, Геофизической, Джуаты-2, Перевальной, Родниковой, Итыльской зон были отобраны представительные образцы серицит-карбонат-кварцевых метасоматитов по песчаникам и гранодиоритам с различной степенью развития кварцевого и карбонат-кварцевого прожилкования. Образцы представлены керном с глубин до 360 м и включают как существенно окисленные, так и незатронутые гипергенными процессами руды. Коллекцию метасоматитов дополняют образцы слабо измененных гранодиоритов и песчаников.

Общий минеральный состав проб метасоматитов определен методом рентгенофазового анализа (РФА), который проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance с кобальтовым анодом (АО «Полиметалл Инжиниринг»). Условия съемки: напряжение 35 кВ, сила тока 40 мА, диапазон измерения от 4 до 80 2 θ , шаг 0,02 2 θ , время накопления в точке 0,75 с, щель 0,6 мм. Минеральные фазы идентифицировались в программе EVA, количественный анализ методом Ритвельда (Rietveld, 1969) проведен в программе Topas.

Методом РФА были установлены новообразованные минералы хлорит, иллит, карбонаты (анкерит-доломитового ряда и реже кальцит), пирит (Рис. 5.1).

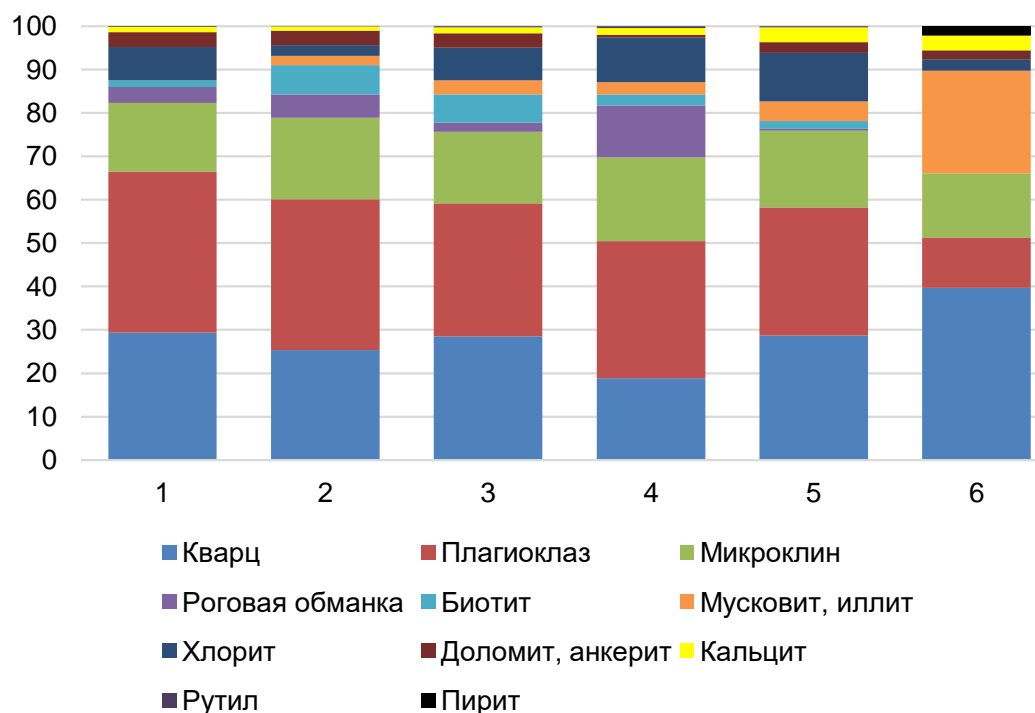


Рис. 5.1. Минеральный состав метасоматитов по гранодиоритам, масс. %

Исследования полированных аншлифов в отраженном свете и шлифов в проходящем свете выполнены на поляризационном микроскопе Zeiss Axiolmager2 Axioplan. Исследования особенностей внутреннего строения и состава минералов и руд проведены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 с Si полупроводниковым детектором в ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока зонда 1,8 нА, продолжительность непосредственного накопления спектра составляла 30 секунд (аналитик Власенко Н.С.).

Слюды. По результатам микрозондового анализа, слюды представлены тонкочешуйчатым серицитом, в котором отсутствует парагонитовая составляющая, реликтовые слюды отвечают магниезальным аннитам (Рис. 5.2).

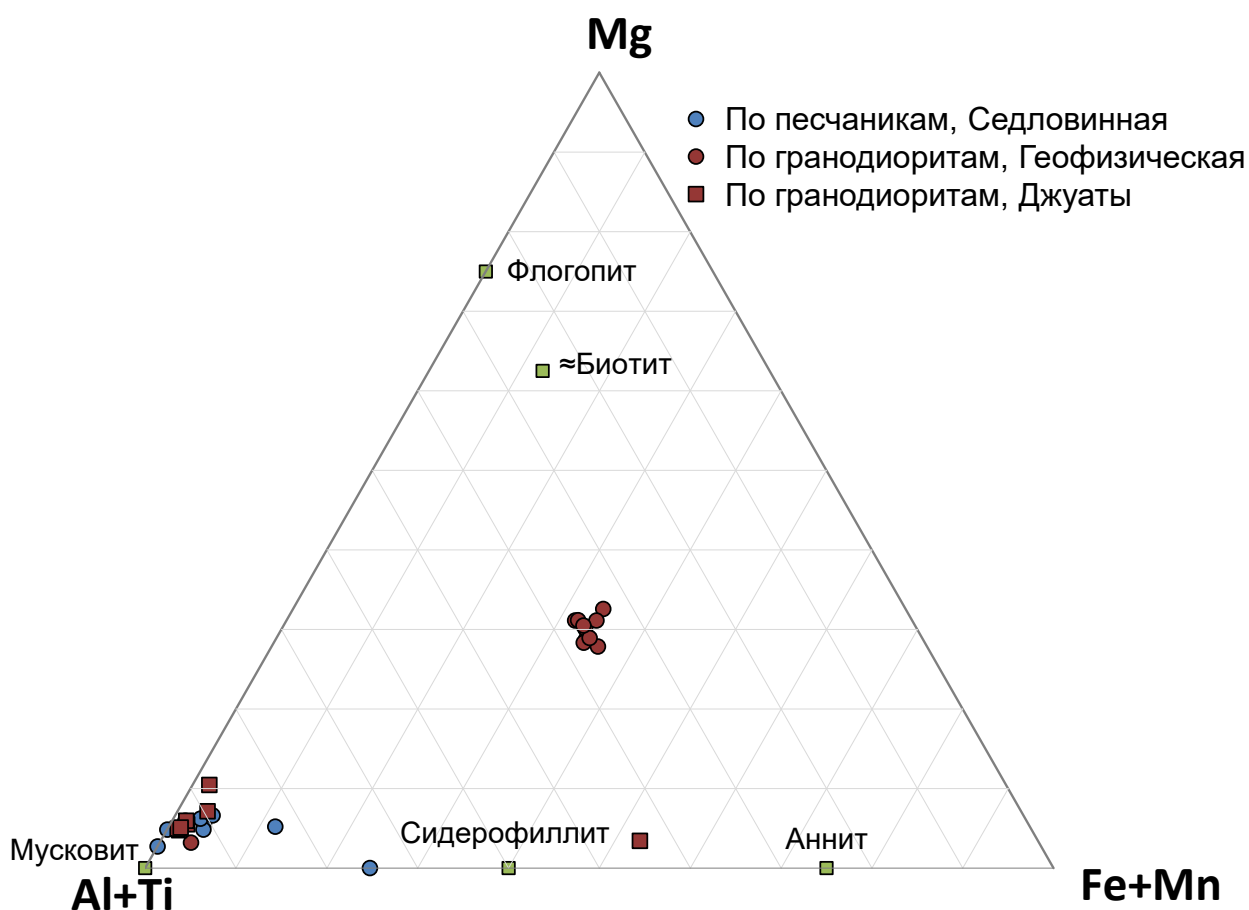


Рис. 5.2. Состав слюд в метасоматитах по гранодиоритам и песчаникам

Для уточнения состава и структуры серицита был проведен рентгенофазовый анализ ориентированного, насыщенного этиленгликолем, прокаленного при 400 и 550°C препаратов фракции <2мкм (Moore, Reynolds, 1997).

На дифрактограмме ориентированного препарата в районе $10\ 2\Theta$ наблюдается широкий, слабо асимметричный пик с чуть более пологим левым плечом, соответствующий структуре иллита – слюды с дефицитом межслоевых катионов (Булах и др., 2014) (Рис. 5.3). При насыщении этиленгликолем сдвига 10Å -пика не наблюдается, однако появляется небольшой пологий горб в районе $6\ 2\Theta$, а также расширяется (раздваивается) пик (002), что указывает на присутствие в пробе не только иллита, но также небольшого количества иллит-смектита.

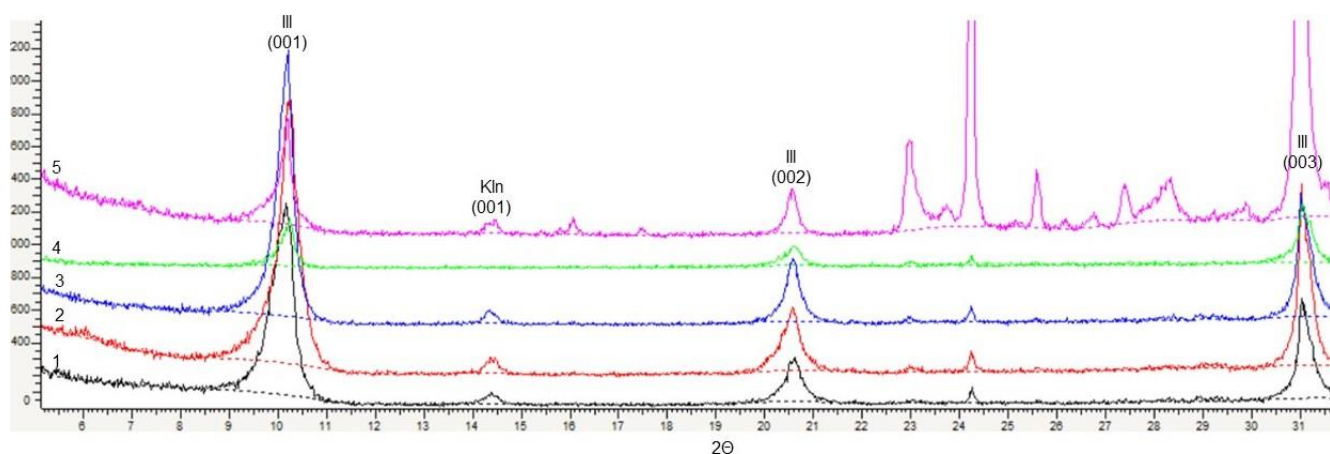


Рис. 5.3. Фрагменты дифрактограмм ориентированного (1), насыщенного этиленгликолем (2), прокаленного при 400°C (3) и 550°C (4), неориентированного (5) препаратов фракции $<2\text{мкм}$ технологической пробы руд, подтверждающие присутствие иллита (III) и каолинита (Kln)

Соотношение интенсивностей пиков (001) и (002) составляет около $1/3$ и может указывать на преобладание Al над Fe и Mg в октаэдрических слоях (Środoń, Eberl, 1984).

Для оценки степени кристалличности иллита используют индекс Кублера (Kübler, 1968), представляющий из себя значение ширины пика на $10\ \text{Å}$ в угловых градусах на его полувысоте. Для изученного образца индекс Кублера = 0,54.

Также при изучении фракции $<2\text{мкм}$ среди слоистых силикатов был определен каолинит, отличительной чертой которого является исчезновение рефлекса (001) в районе $14\ 2\Theta$ при прокаливании образца при 550°C (Рис. 5.3).

Турмалин. В метасоматитах по песчаникам встречается турмалин ряда шерл-дравит, образующий радиально-лучистые агрегаты и слагающий прожилки. В крупных кристаллах турмалина отмечена осцилляторная зональность, связанная с вариациями содержания Fe и Mg (Рис. 5.4, Рис. 5.5).

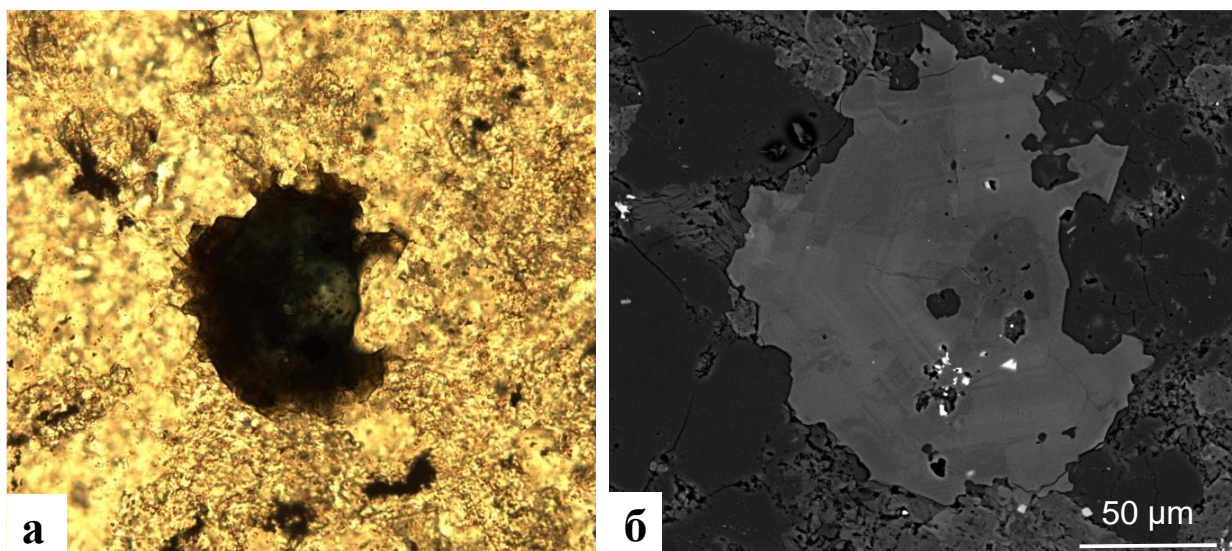


Рис. 5.4. Зональный кристалл турмалина
а – фото в проходящем свете, б – BSE-изображение

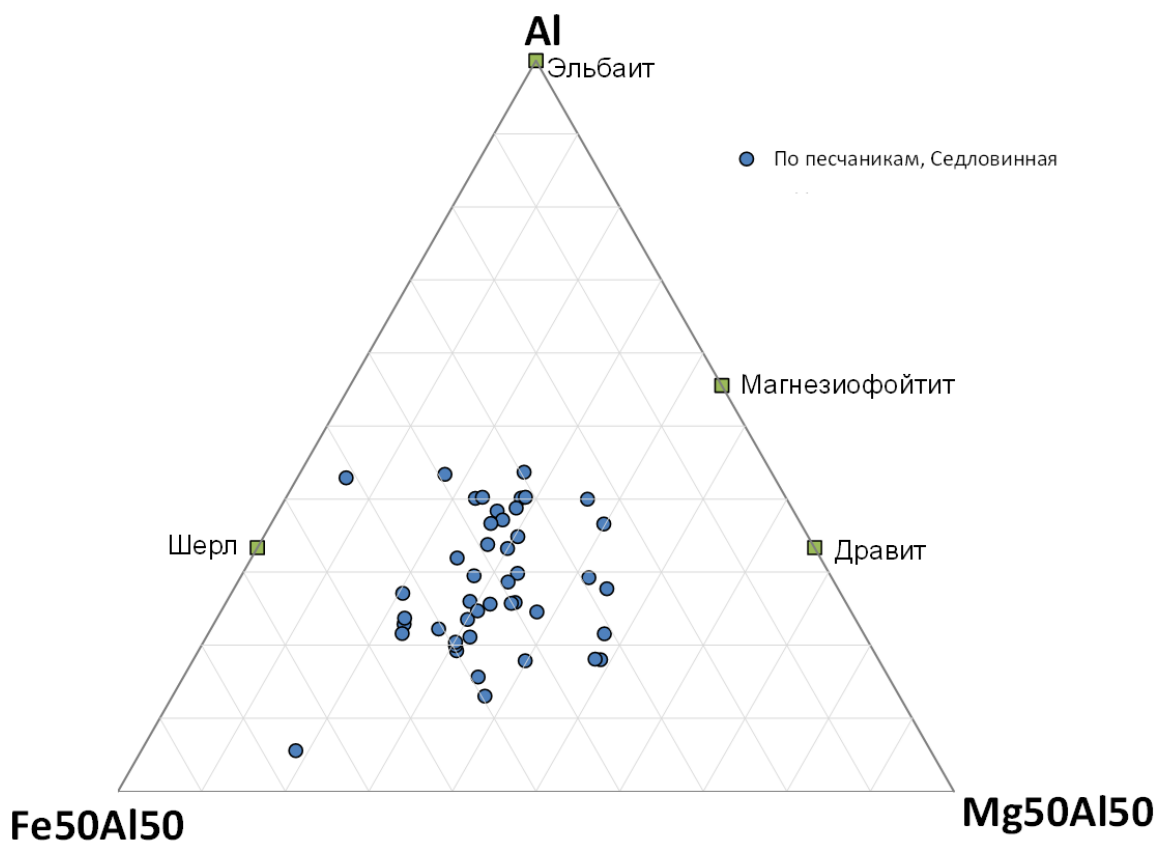


Рис. 5.5. Состав турмалина (диаграмма по Henry, Guidotti, 1985)

Карбонаты. Карбонаты широко распространены как в метасоматитах, так и в прожилках. Наиболее широко представлены карбонаты ряда доломит-анкерит (Рис. 5.6), которые ассоциируют с минералами пирит-арсенопиритовой, золото-тетраэдрит-арсенопиритовой, золото-пиритовой и теллуридной ассоциаций, часто идиоморфны, наблюдаемая осцилляторная зональность обусловлена вариациями содержания Fe и Mg. Содержание Fe в карбонатах ряда

доломит-анкерит варьирует от нижепороговых значений до 19.7 масс. %, Mg – от 5.4 до 15.2 масс. %, Ca – от 18.6 до 28.5 масс. %.

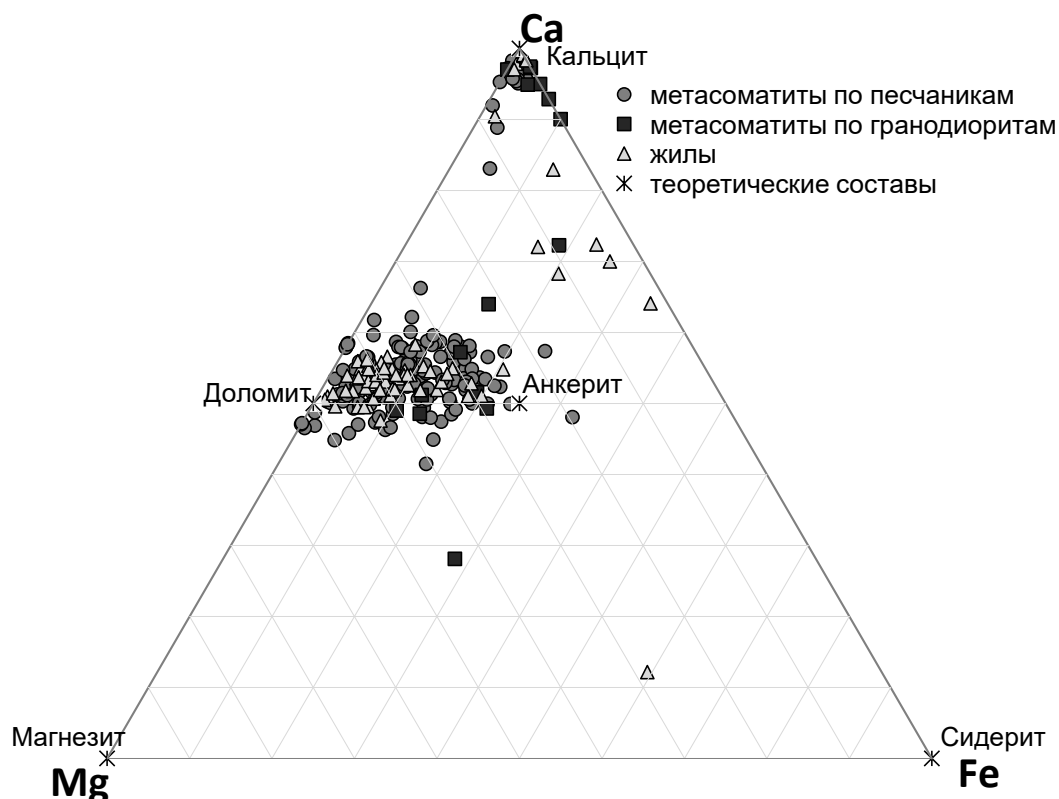


Рис. 5.6. Вариации состава карбонатов месторождения Кутын

Менее распространен кальцит, который здесь обычно образует прожилки с кварцем, иногда цементирует обломки кристаллов более ранних доломитов-анкеритов, встречаются его тонкие каймы по доломиту. Сидерит отмечен в прожилках с хлоритом и кальцитом. В кварц-кальцитовом прожилке отмечены ксеноморфные выделения родохрозита, единичные – стронцианита.

Хлорит. Хлорит метасоматизированных гранодиоритов образует мелко- и среднечешуйчатые агрегаты, развивается по биотиту и актинолиту, ассоциирует с кварцем, альбитом, серицитом, рутилом, апатитом, монацитом, торитом, галенитом. По составу он отвечает шамозиту, реже встречается клинохлор.

Хлорит метасоматитов по песчаникам представлен чешуйчатыми агрегатами, вкрапленниками с пиритом и рутилом, реже прожилками с сидеритом, иногда обрастает углеродистое вещество. По составу минерал соответствует шамозиту, причем во вкрапленниках краевые зоны относительно обеднены железом.

5.2. Характеристика рудных минералов

На месторождении Кутын распространены руды с вкрапленными, прожилково-вкрапленными, прожилковыми текстурами. При макроскопическом изучении образцов обращает внимание присутствие трех стилей минерализации: метасоматической, прожилковой и гипергенной (Рис. 5.7). Количество рудных минералов составляет 1–5 %, преобладают пирит и арсенопирит, отмечены марказит, пирротин, сфалерит, халькопирит, галенит, аллоклазит, молибденит, станнин, стибнит, акантит. Сульфосоли представлены тетраэдритом, бурнонитом. Обнаружены теллуриды благородных металлов, свинца, сурьмы, ртути: гессит, петцит, штюцит, алтаит, теллурантимон, колорадоит. Среди гипергенных минералов установлены гематит, гётит, скородит, Са-Fe-арсенат, ярозит, ковеллин.

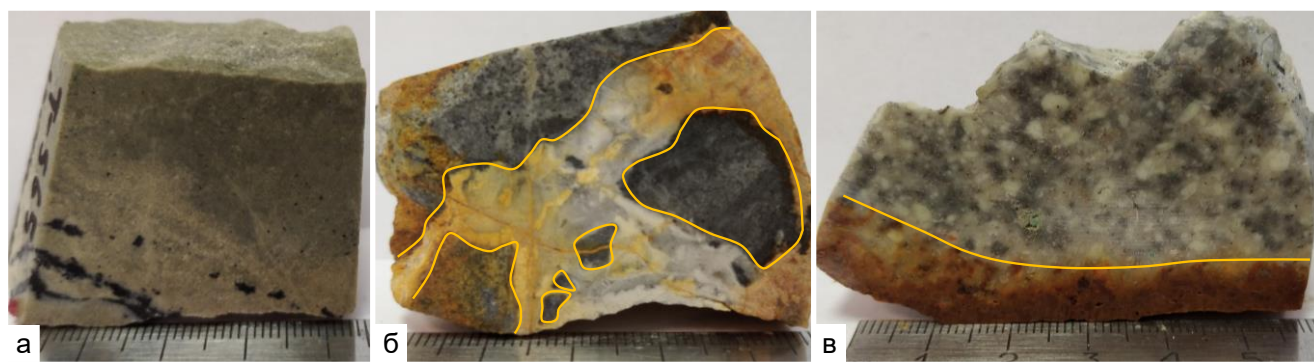


Рис. 5.7. Взаимоотношения метасоматитов, прожилков, гипергенной ассоциации
 а – метасоматит по песчанику с рудной минерализацией (обр. 2014-042), б – гидротермальная брекчия с обломками метапесчаника и карбонат-кварцевым жильным цементом (обр. 2014-029); в – окисление метасоматизированного гранодиорита вдоль трещины (обр. 4044-028)

В результате изучения морфологии и состава минералов, их взаимоотношений с породообразующими и рудными были выделены парагенетические минеральные ассоциации (Азарян и др., 2022а).

В метапесчаниках отмечается тонкая рассеянная вкрапленность *пирита-д*. Кристаллы пирита-д мелкие, идиоморфные, кубического габитуса, размером до 20 мкм. Хороший идиоморфизм пирита-д, вероятно, указывает на его катагенетическое происхождение.

Пирит-арсенопиритовая минеральная ассоциация (Рис. 5.8, а-г) развита в метасоматитах по песчаникам и гранодиоритам. Преобладающими минералами являются пирит-1 и -2, арсенопирит-1, характерны халькопирит, марказит, пирротин, сфалерит, станнин, аллоклазит, галенит.

Пирит-1 – идиоморфный, кубического габитуса, размер его вкрапленников до 50 мкм, развивается по спайности биотита при его серицитизации, а также образует вкрапленность, прожилки. Состав пирита-1 близок к стехиометричному (Табл. 5.1). В ассоциации с пиритом-1 присутствуют марказит (определен в отраженном свете), халькопирит, пирротин, причем марказит развивается по пириту (Рис. 5.8, а), а халькопирит и пирротин образуют в нем включения. Пирротин также иногда встречается в виде массивных зерен размером до 100 мкм с включениями арсенопирита, халькопирита, сфалерита. Тонкие сростания пирротина и пирита, включения друг в друге свидетельствуют об их близодновременном образовании.

Пирит-2 отличается от пирита-1 пентагондодекаэдрическим габитусом и более крупными размерами выделений – до 300 мкм. Он слагает гнезда и прожилки (Рис. 5.8, з). Его состав также близок к стехиометричному (Табл. 5.1). Для него характерно обилие включений идиоморфного арсенопирита-1, апатита, циркона, рутила, карбонатов ряда доломит-анкерит. Пирит-2 иногда окаймлен серицитовой оторочкой с монацитом.

Арсенопирит-1 образует идиоморфные удлиненно-ромбические, призматические кристаллы размером 10–20 мкм, обрастает пирит-1, а также пирит-марказит-пирротинные гнезда (Рис. 5.8, б), лейсты серицита (Рис. 5.8, в). Отношение As/S варьирует от 0,89 до 1,07, составляя в среднем 0,97 (Табл. 5.1).

Сфалерит-1 редок, размер его ксеноморфных выделений до 40 мкм, ассоциирует с галенитом и кварцем, примесь железа составляет до 4,2 мас. % (Табл. 5.1).

Халькопирит редок, обычно встречается в виде включений размером до 10 мкм в пирротине, пирите, арсенопирите (Рис. 5.8, б). В одном образце отмечено скопление ксеноморфных выделений халькопирита, выполняющих интерстиции между кварцем, калиевым полевым шпатом, хлоритом. Состав стехиометричный (Табл. 5.1). В сростках с халькопиритом единичны находки станнина.

Аллоклазит (Co,Fe)AsS встречен в виде субмикронного включения в арсенопирите, а также в хлорите. Примесь никеля составляет 4,5 мас. % (Табл. 5.1).

Галенит образует мелкие субмикронные включения в арсенопирите (Рис. 5.8, в), пирите, халькопирите.

Редко в ассоциации со слюдами отмечаются пластинки *молибденита* (Табл. 5.1) размером до 200 мкм.

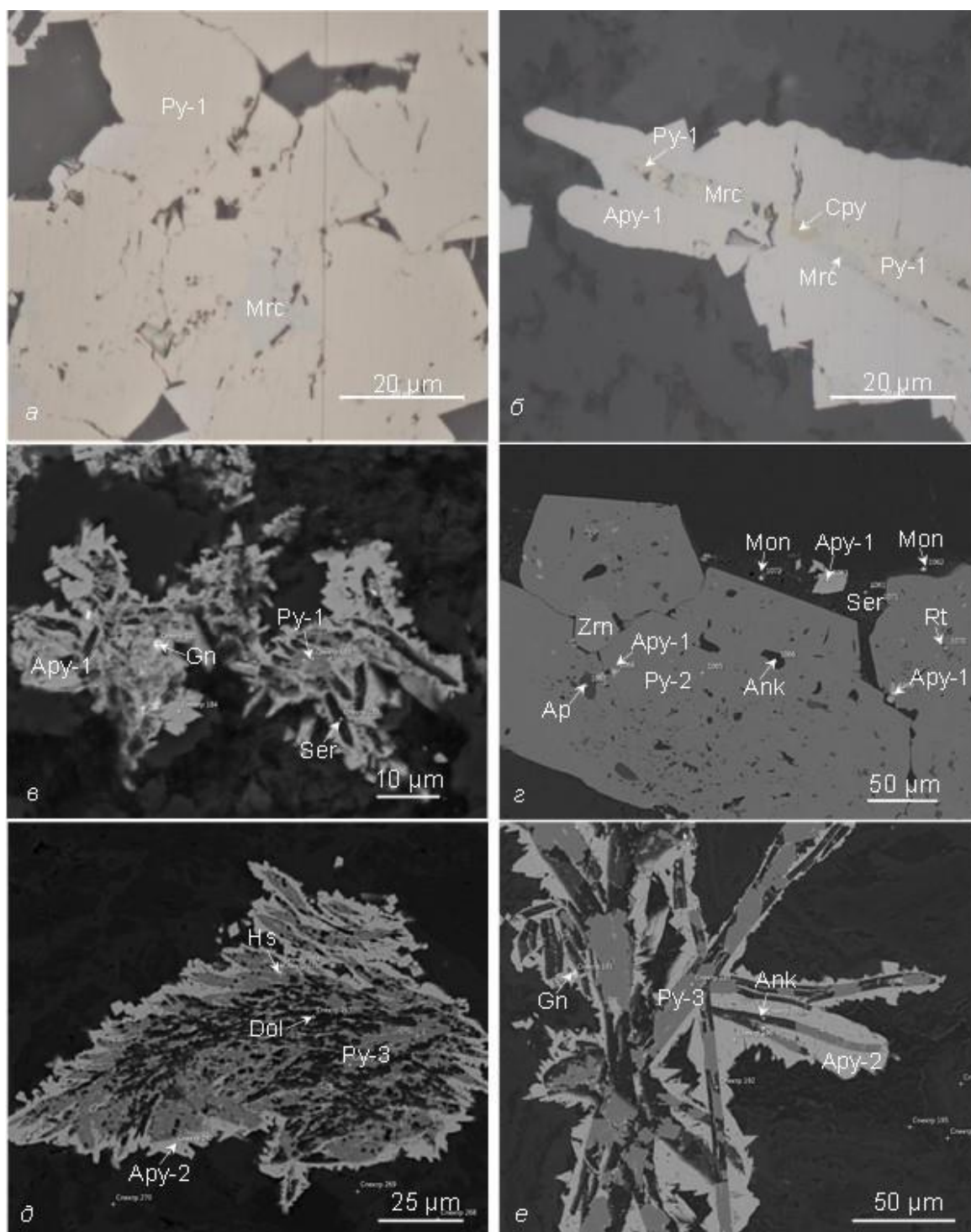


Рис. 5.8. Парагенезисы пирит-арсенопиритовой (а-г) и золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциаций (д, е).

a – включение марказита (Mrc) в пирите-1 (Py-1); *б* – развитие марказита по пириту-1, обрастание этого агрегата арсенопиритом-1 (Apy-1), включение халькопирита (Cpy); *в* – развитие арсенопирита-1 (Apy-1) по пириту-1 и серициту (Ser), включения галенита (Gn); *г* – прожилок пирита-2 (Py-2) с включениями арсенопирита-1, апатита (Ap), циркона (Zrn), анкерита (Ank), рутила (Rt) в серицитовой оторочке с монацитом (Mon); *д* – развитие Те-содержащей разновидности арсенопирита-2 (Apy-2) по перьевидному агрегату пирита-3 (Py-3) и доломита (Dol) с включением гессита (Hs); *е* – замещение анкерита пиритом-3 в прожилках, их обрастание Sb-содержащей разновидностью арсенопирита-2. *a, б* – изображения в отраженном свете; *в-е* – изображения в отраженных электронах.

Таблица 5.1. Состав сульфидов и сульфосолой месторождения Кутын (мас. %)

№ п.п.	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Pb	As	Sb	Te	S	Сумма	Кристаллохимическая формула	Расчетный фактор
Py-1	46.81											53.19	100.0	$Fe_{1.01}S_{1.99}$	\sum к.ф. = 3
Py-2	46.99											53.01	100.0	$Fe_{1.01}S_{1.99}$	\sum к.ф. = 3
Py-3	47.27											52.73	100.0	$Fe_{1.02}S_{1.98}$	\sum к.ф. = 3
Py-4	45.48								3.91			50.61	100.0	$Fe_{1.00}As_{0.06}S_{1.94}$	\sum к.ф. = 3
Apy-1	34.18								46.46			19.36	100.0	$Fe_{1.00}As_{1.01}S_{0.99}$	\sum к.ф. = 3
Apy-2	31.31								48.43	1.00		19.27	100.0	$Fe_{0.93}(As_{1.07}Sb_{0.01})_{1.08}S_{0.99}$	\sum к.ф. = 3
Apy-2	34.25								45.82		1.30	18.64	100.0	$Fe_{1.01}As_{1.01}(S_{0.96}Te_{0.02})_{0.98}$	\sum к.ф. = 3
Cpy	30.60			34.21								35.20	100.0	$Cu_{0.99}Fe_{1.00}S_{2.01}$	\sum к.ф. = 4
Sph-1	2.87				63.88							33.25	100.0	$(Zn_{0.94}Fe_{0.05})_{0.99}S_{1.00}$	S = 1
Ttr-1	2.89			32.72	4.12		6.68			29.33		24.26	100.0	$(Cu_{8.85}Zn_{1.08}Ag_{1.06}Fe_{0.89})_{11.88}Sb_{4.14}S_{13.00}$	S = 13
Ttr-2	1.11			37.99	6.40					29.75		24.75	100.0	$(Cu_{10.07}Zn_{1.65}Fe_{0.33})_{12.05}Sb_{4.12}S_{13.00}$	S = 13
Bnn	1.77			11.27				42.38		25.31		19.27	100.0	$Pb_{1.02}(Cu_{0.89}Fe_{0.16})_{1.04}Sb_{1.04}S_{3.00}$	S = 3
Po	59.90											40.10	100.0	$Fe_{0.92}S_{1.08}$	\sum к.ф. = 2
Mo						60.06						39.94	100.0	$Mo_{1.00}S_{2.00}$	\sum к.ф. = 3
Ac1	5.49	26.37	4.49						44.90			18.75	100.0	$(Co_{0.77}Fe_{0.17}Ni_{0.13})_{1.06}As_{1.02}S_{1.00}$	S = 1

Примечание. Py – пирит, Apy – арсенопирит, Cpy – халькопирит, Sph – сфалерит, Ttr – тетраэдрит; Bnn – бурнонит, Po – пирротин, Mo – молибденит, Ac1 – аллоклазит. Анализы приведены к 100 %.

Золото-тетраэдрит-арсенопиритовая минеральная ассоциация (Рис. 5.8, *д-е*, Рис. 5.9, *а-з*) развита в метасоматитах по песчаникам и гранодиоритам. Основными минералами являются пирит и арсенопирит, характерны самородное золото, блеклые руды, сфалерит, галенит, в арсенопирите в виде включений отмечаются алтаит и гессит.

Пирит-3 кубического габитуса, размером около 10 мкм, его кристаллы замещают анкерит и серицит в ветвистых агрегатах и гнездах (Рис. 5.8, *д-е*). Состав близкий к стехиометричному (Табл. 5.1). От пирита-1 отличается взаимоотношением с новообразованными метасоматическими минералами, проявленному в их замещении.

Арсенопирит-2 золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации представлен идиоморфными призматическими и уплощенно-ромбическими кристаллами размером до 50 мкм, образует гнезда, прожилки вместе с кварцем и карбонатами, обрастает удлиненные выделения пирита-3 и анкерита, образуя ветвистые агрегаты (Рис. 5.8, *д-е*). Арсенопирит-2 тесно ассоциирует с золотом. В единичных анализах арсенопирита встречается примесь Au до 0,4 мас. %. Для арсенопирита-2 характерны примеси Sb и Te (Табл. 5.1). Примесь Sb составляет в среднем 1,6 мас. %, достигает 2,8 мас. %, в некоторых кристаллах такого арсенопирита отмечены включения стибнита (Рис. 5.9, *з*). Примесь Te, составляющая до 5,4 мас. % (Табл. 5.1), характерна для внешней части футляровидных кристаллов (Рис. 5.9, *а*). Вероятно, при медленном росте арсенопирит и теллуридная фаза (алтаит и гессит) разделяются, при дальнейшем быстром росте (скелетные кристаллы) теллур рассеивается в арсенопирите. Некоторые кристаллы арсенопирита-2 зональны: ядро, не содержащее примесей, зона с примесью Sb и внешняя зона, обогащенная Te.

Блеклые руды по составу соответствуют Zn и Ag-содержащему *тетраэдриту* (до 6,9 мас. % Zn, до 8,1 мас. % Ag) (Табл. 5.1). Тетраэдрит-1 образует ксеноморфные выделения, слагает перьевидные агрегаты вместе с пиритом-3, арсенопиритом-2, золотом, иногда образует тонкие, оптически не различимые сростания со сфалеритом-2 (Рис. 5.9, *б-в*). В Ag-содержащем тетраэдрите, развивающемся по халькопириту, отмечено микронное включение акантита.

Бурнонит $CuPbSbS_3$ образует зерна неправильной формы, размером до 30 мкм, а также микронную рассеянную вкрапленность. Ассоциирует с галенитом, тетраэдритом, гесситом, а также образует включения в арсенопирите совместно с галенитом. В бурноните иногда присутствует примесь Fe (Табл. 5.1).

Галенит образует мелкие субмикронные включения в арсенопирите, пирите. Иногда ассоциирует с золотом.

Среди теллуридов в золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации распространены *гессит* Ag_2Te и *алтаит* $PbTe$ (Рис. 5.9, *а*). Они образуют микронные

включения в пирите и на границе зерен пирита-3 и арсенопирита-2, часто вместе с галенитом.

В одном образце обнаружено 15-микронное выделение *самородного теллура*, развивающегося по арсенопириту-2.

Самородное золото-1 (Рис. 5.9, в) ассоциирует с арсенопиритом-2, тетраэдритом, а также с гесситом, галенитом. Оно образует как мелкие включения, так и самостоятельные выделения размером до 50 мкм. Золотины незональны, массивны, реже встречается пористое золото. Большая часть золота имеет пробность 650–780 ‰, что соответствует электруму и среднепробному золоту (Рис. 5.10). Характерные примеси не обнаружены, иногда присутствует Fe в количестве не более 2,5 мас %. Высокопробное золото (810–850 ‰) выполняет субмикронные трещинки в арсенопирите-2 (Рис. 5.9, з), вероятно, является переотложенным.

Золото-пиритовая минеральная ассоциация (Рис. 5.9, д-е) распространена в кварцевых и кварц-карбонатных прожилках, прожилковых брекчиях.

Пирит-4 золото-пиритовой ассоциации образует идиоморфные кристаллы пентагондодекаэдрического габитуса размером до 40 мкм. Для него характерна примесь As (Табл. 5.1), вариации содержания которого отражаются в слабой зональности. Пирит-4 характеризуется чётко выраженной пористой структурой: поры размером до первых микрон, неправильной формы. Пойкилобласты пирита-4 в качестве включений содержат минералы золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации: арсенопирит-2, Ag-содержащий тетраэдрит, самородное золото, гессит, галенит (Рис. 5.9, д-е).

Самородное золото-2 вместе с арсенопиритом-2 образует включения в пойкилобластах пирита-4 (Рис. 5.9, д-е), а также ассоциирует с кварцем. Форма зерен неправильная, размер не превышает 30 мкм, пробность, как правило, варьирует от 730 до 770 ‰ (Рис. 5.10). Более высокопробное золото (890 ‰) отмечено в кварцевых прожилках образцов из Родниковой рудной зоны. Внутреннее строение золотин однородно, за исключением одного знака самородного золота с зоной, обогащенной серебром (пробность 560 ‰).

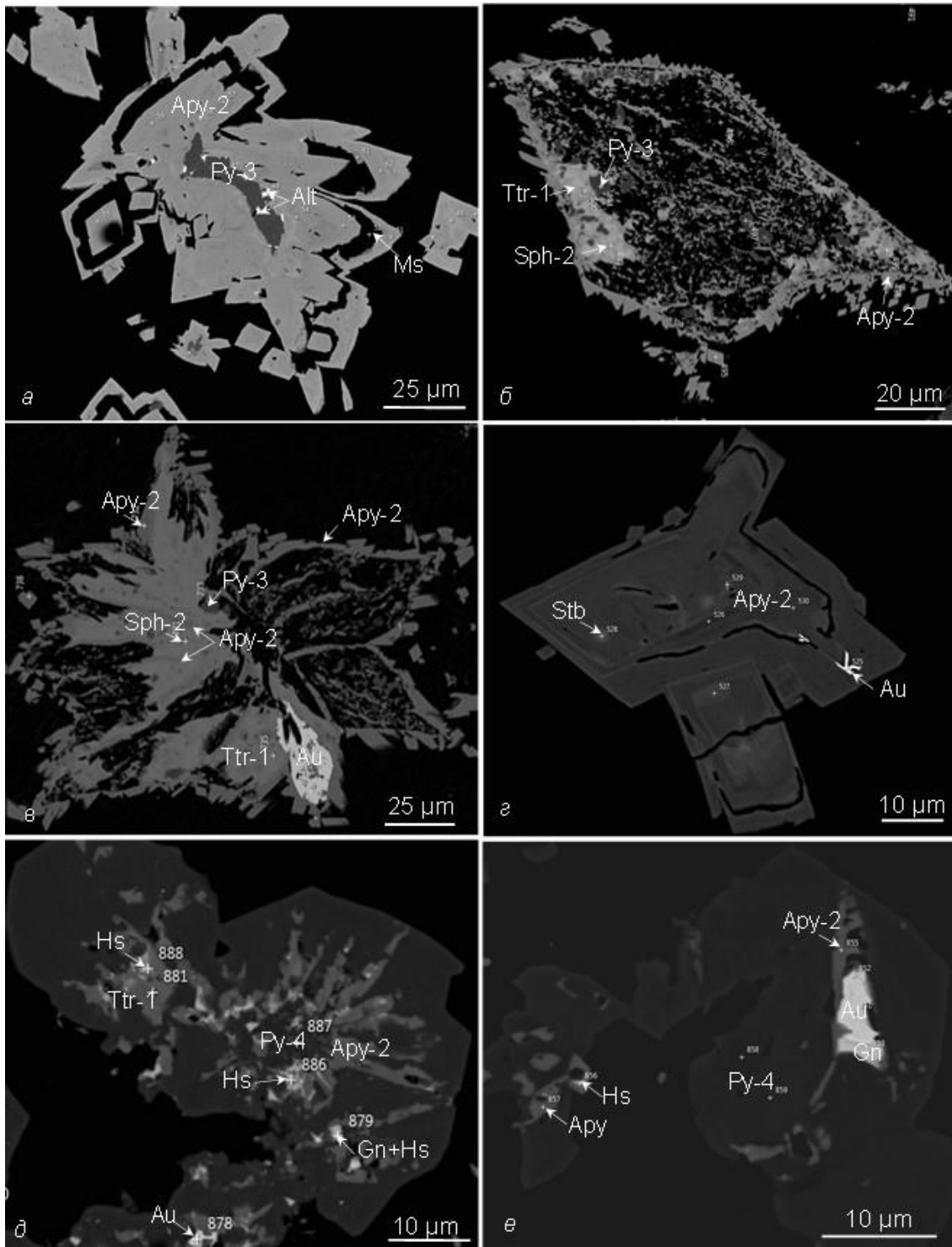


Рис. 5.9. Парагенезисы золото-тетраэдрит-арсенопиритовой (*a–c*) и золото-пиритовой (*d, e*) ассоциаций.

a – футляровидные кристаллы арсенопирита-2 (Apy-2), внешняя зона которого обогащена Te, внутри арсенопирита – мусковит (Ms), выделения алтаита (Alt) тяготеют к границе пирита-3 (Py-3) и арсенопирита; *б* – перьевидный агрегат пирита-3, тетраэдрита-1 (Ttr-1), сфалерита-2 (Sph-2), арсенопирита-2; *в* – самородное золото в сростании со Sb-содержащей разновидностью арсенопирита-2, Zn- и Ag-содержащим тетраэдритом-1, пиритом-3; *г* – включение самородного золота в трещинке Sb-содержащей разновидности арсенопирита-2, включение стибнита (Stb); *д, е* – As-содержащий пирит-4 (Py-4) с включениями минералов более ранней золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации – арсенопирита-2, Zn- и Ag-содержащего тетраэдрита-1 (Ttr-1), самородного золота, галенита, гессита. Изображения в отраженных электронах.

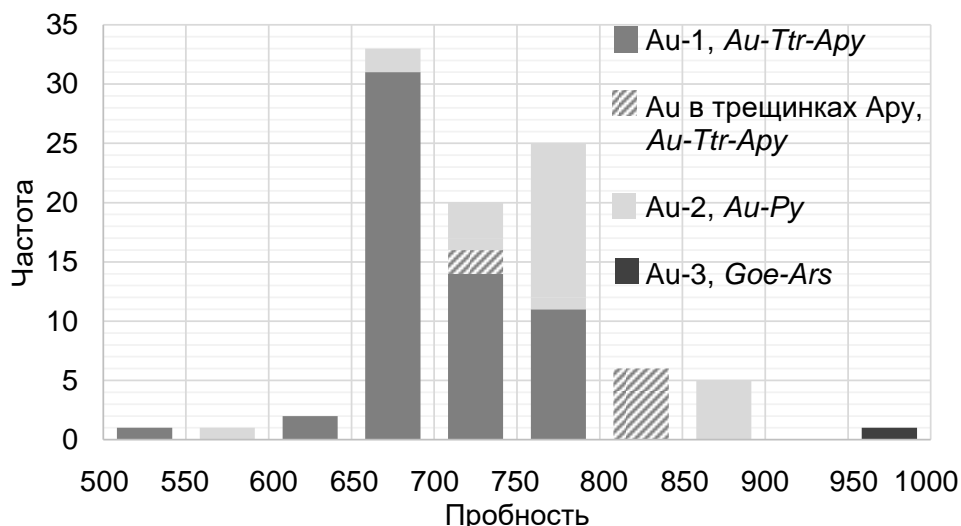


Рис. 5.10. Гистограмма пробности минералов ряда электрум – самородное золото. Ассоциации: Au-Ttr-Apy – золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, Au-Пу – золото-пиритовая, Goe-Ars – гётит-арсенатная.

Теллуридная минеральная ассоциация развита в кварц-карбонатных прожилках. Теллуриды представлены *петцитом* Ag_3AuTe_2 , *штютцитом* $Ag_{5-x}Te_3$, *теллурантимоном* Sb_2Te_3 , *колорадоитом* $HgTe$ (Табл. 5.2, Рис. 5.11, а-б). Теллуриды образуют ксеноморфные выделения до 200 мкм, а также мелкую вкрапленность в карбонатах (доломит). Иногда ассоциируют с тетраэдритом-2. В одной точке анализа теллурантимона обнаружена примесь висмута, составляющая 5,2 мас. %.

Тетраэдрит-2 теллуридной ассоциации содержит около 6,0 мас. % Zn (Табл. 5.1), образует ксеноморфные выделения размером до 50 мкм, а также тонкую вкрапленность размером в первые микроны.

Таблица 5.2. Состав теллуридов месторождения Кутын (мас. %)

№ п.п.	Ag	Au	Hg	Pb	Sb	Te	Сумма	Кристаллохимическая формула	Расчетный фактор
St	57.56	0.98	0.60			40.87	100.00	$(Ag_{4.95}Au_{0.05}Hg_{0.03})_{5.03}Te_{2.97}$	\sum к.ф.=8
Hs	63.47					36.53	100.00	$Ag_{2.02}Te_{0.98}$	\sum к.ф.=3
Alt				61.35		38.65	100.00	$Pb_{0.99}Te_{1.01}$	\sum к.ф.=2
Tla					39.36	60.64	100.00	$Sb_{2.02}Te_{2.98}$	\sum к.ф.=5
Pz	42.66	24.59				32.74	100.00	$Ag_{3.06}Au_{0.96}Te_{1.98}$	\sum к.ф.=6
Col			61.18			38.82	100.00	$Hg_{1.00}Te_{1.00}$	\sum к.ф.=2

Примечание. St штютцит, Hs гессит, Alt алтаит, Tla теллурантимоном, Pz петцит, Col колорадоит. Анализы приведены к 100 %.

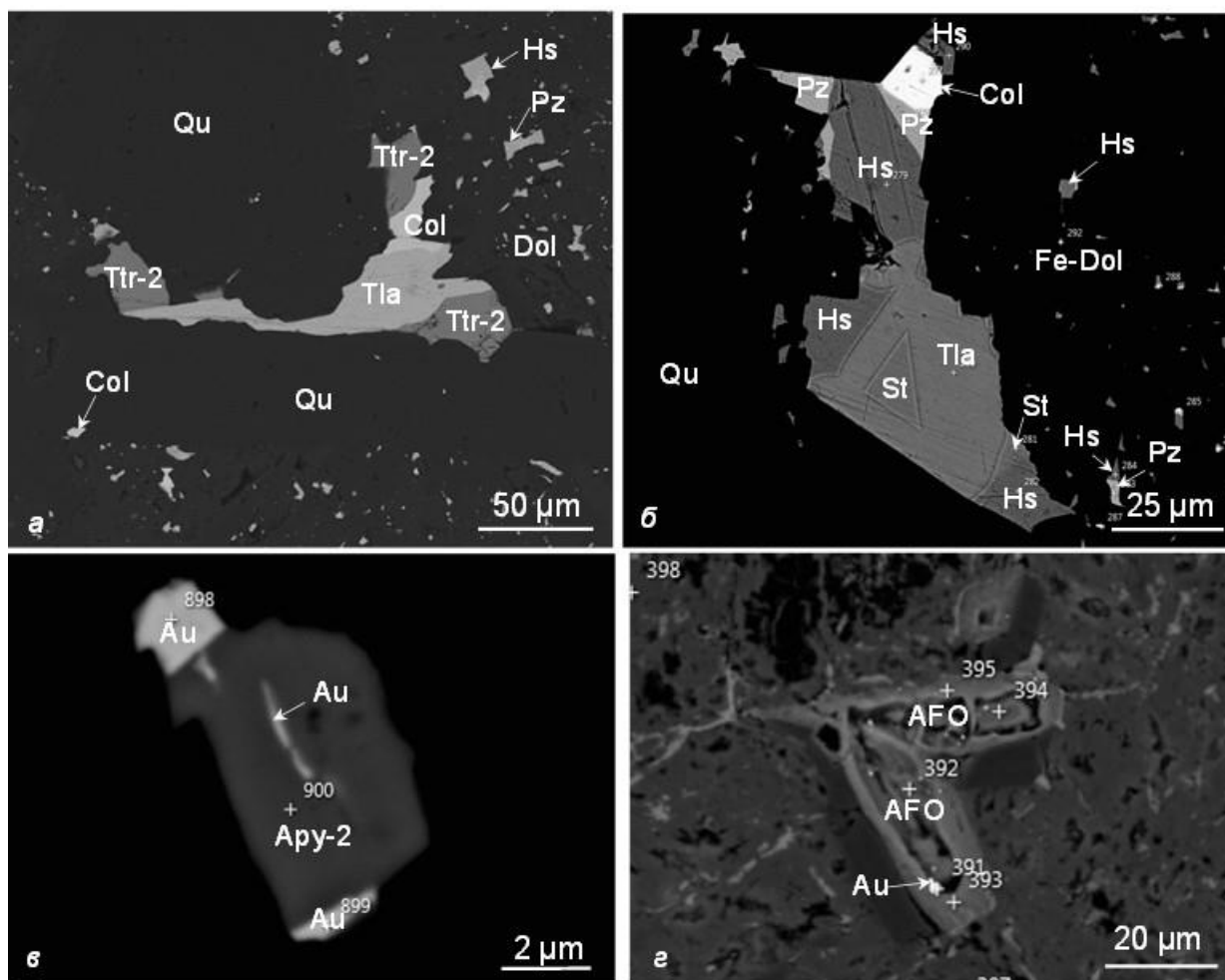


Рис. 5.11. Парагенезисы теллуридной ассоциации (а, б); Au-содержащий арсенопирит (в) и его окисление (г).

а – сросток Zn-содержащего тетраэдрита-2 (Ttr-2), теллурантимоана (Tla), колорадоита (Col) и мелкая вкрапленность колорадоита, гессита (Hs), петцита (Pz) в кварц(Qu)-доломитовом (Dol) прожилке; б – сросток теллурантимоана, гессита, штюцитита (St), петцита, колорадоита в прожилке кварца и железистого доломита (Fe-Dol); в – сросток золотосодержащего арсенопирита-2 (Apy-2) с золотом (Au); г – гипергенная ассоциация: включения самородного золота в As-содержащем окси-гидроксида железа (AFO), развивающемся по арсенопириту. Изображения в отраженных электронах.

Гётит-арсенатная минеральная ассоциация развита в зоне окисления месторождения и проявлена в развитии по пириту и арсенопириту смеси *Ca-Fe-арсената* и *As-содержащего окси-гидроксида железа*. Одна точка анализа соответствует юкониту $\text{Ca}_7\text{Fe}_{11}(\text{AsO}_4)_9\text{O}_{10} \cdot 24.3(\text{H}_2\text{O})$. По пириту развиваются *гематит* и *ярозит*, арсенопирит иногда замещается *скородитом*. *Ковеллин* образует каймы по халькопириту и тетраэдриту.

В гётите и Ca-Fe-арсенате, близком по составу к юкониту, отмечается субмикронная вкрапленность *самородного золота-3* высокой пробы (около 960 ‰). Вероятно, при окислении первичных золотонесущих минералов (арсенопирит (Рис. 5.11, в), пирит)

рассеянное в них коллоидное и/или изоморфное золото выделяется в собственную фазу (Рис. 5.11, з).

В результате изучения морфологии и состава породообразующих и рудных минералов, их взаимоотношений были выделены дорудная и пять ассоциаций рудной минерализации, отражающих три этапа минералообразования: дорудный, гидротермально-метасоматический и гипергенный.

Дорудный этап проявлен в развитии тонкой рассеянной вкрапленности пирита-д в метапесчаниках. **Гидротермально-метасоматический этап** включает в себя **метасоматическую** и **жильную** стадии, в которых выделяются **пирит-арсенопиритовая, золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, золото-пиритовая** и **теллуридная** ассоциации. **Гипергенный этап** проявлен в развитии **гётит-арсенатной** ассоциации (Рис. 5.12) (Азарян и др., 2022а).

В пирит-арсенопиритовой ассоциации метасоматитов наиболее распространены пирит-1 и арсенопирит-1. Реже встречаются марказит, сфалерит, халькопирит, пирротин, единичны станнин, аллоклазит.

Золото-тетраэдрит-арсенопиритовая ассоциация метасоматитов представлена самородным золотом, арсенопиритом-2, блеклыми рудами, пиритом-3. Характерны субмикронные включения галенита, алтаита, гессита. Большая часть золота имеет пробность 650–780 ‰, золото, выполняющее трещинки в арсенопирите-2, более высокопробно – 810–850 ‰.

Жильная золото-пиритовая ассоциация представлена пойкилобластиками пирита-4, содержащего перечисленные выше минералы золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации, а также самородным золотом пробностью 730–770 ‰.

Теллуридная ассоциация характерна для кварц-карбонатных жил, локализованных в катаклазированных метасоматизированных песчаниках. Теллуриды представлены петцитом, штюццитом, теллурантимоном, колорадоитом. С ними ассоциирует Zn-содержащий тетраэдрит.

Гётит-арсенатная ассоциация представлена развивающимися по пириту гётитом, гематитом, ярозитом, по арсенопириту – смесью Ca-Fe-арсената, близкого к юкониту, и As-содержащего окси-гидроксида железа, а также скородитом. В окисленных минералах в виде субмикронных включений наблюдается высокопробное самородное золото.

Этап	Гидротермально-метасоматический				Гипергенный
	Метасоматическая		Жильная		
Стадия	Py-Apy	Au-Ttr-Apy	Au-Py	Te	Окисления
Ассоциация	Py-Apy	Au-Ttr-Apy	Au-Py	Te	Goe-Ars
Молибденит	2				
Пирит	1 2	3	4		
Пирротин					
Арсенопирит	1	2			
Халькопирит					
Марказит					
Сфалерит					
Станнин					
Аллоклазит					
Галенит					
Тетраэдрит					
Акантит		?			
Au-Ag самородное		1 2	2		3
Стибнит					
Бурнонит					
Алтаит					
Гессит					
Te самородный				?	
Др. теллуриды					
Ковеллин					
Гематит					
Гётит					
Ярозит					
Юконит*					
Скородит					
Кварц					
Серицит					
Турмалин					
Хлорит					
Доломит-анкерит					
Сидерит	?				
Кальцит					

Рис. 5.12. Ассоциации рудных минералов месторождения Кутын.

* – юконит и фаза Ca-Fe-арсената в смеси с As-содержащим окси-гидроксидом Fe.

Ассоциации: Py-Apy – пирит-арсенопиритовая, Au-Ttr-Apy – золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, Au-Py – золото-пиритовая, Te – теллуридная, Goe-Ars – гётит-арсенатная.

Пирит-арсенопиритовая и золото-тетраэдрит-арсенопиритовая ассоциации выделены в образцах всех изученных нами рудных зон. Молибденит, аллоклазит встречены только в метасоматитах по гранодиоритам. Золото-пиритовая жильная ассоциация отмечена в образцах Перевальной рудной зоны, для которой характерно интенсивное кварц-карбонатное прожилкование вплоть до образования жильных брекчий. Теллуридная ассоциация развита в кварц-карбонатных прожилках в рудах Седловинной и Родниковой рудных зон. Отметим, что теллуриды золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации (гессит, алтаит) встречаются в образцах всех изученных рудных зон.

5.3. О формах нахождения золота в рудах месторождения Кутын

Первичные руды месторождения Кутын являются упорными в связи с присутствием не только собственных минералов золота (золото самородное, теллуриды – Рис. 5.13), но и так называемого «невидимого» золота (Малых, 2015) (Табл. 5.3). В связи с развитием зоны окисления на глубину около 30–60 м, широкое распространение имеет гётит-арсенатная ассоциация и связанные с ней формы нахождения золота.

Таблица. 5.3. Формы нахождения золота в рудах месторождения Кутын

Форма нахождения	Описание
Первичные руды	
Самородное	Золото пробностью 700–800‰
Теллуриды	Штютцит Петцит
«Невидимое»	В арсенопирите В пирите
Окисленные руды	
Самородное	Микронные выделения высокопробного золота
«Невидимое»	Субмикронные и наноразмерные частицы золота в гётите, арсенатах

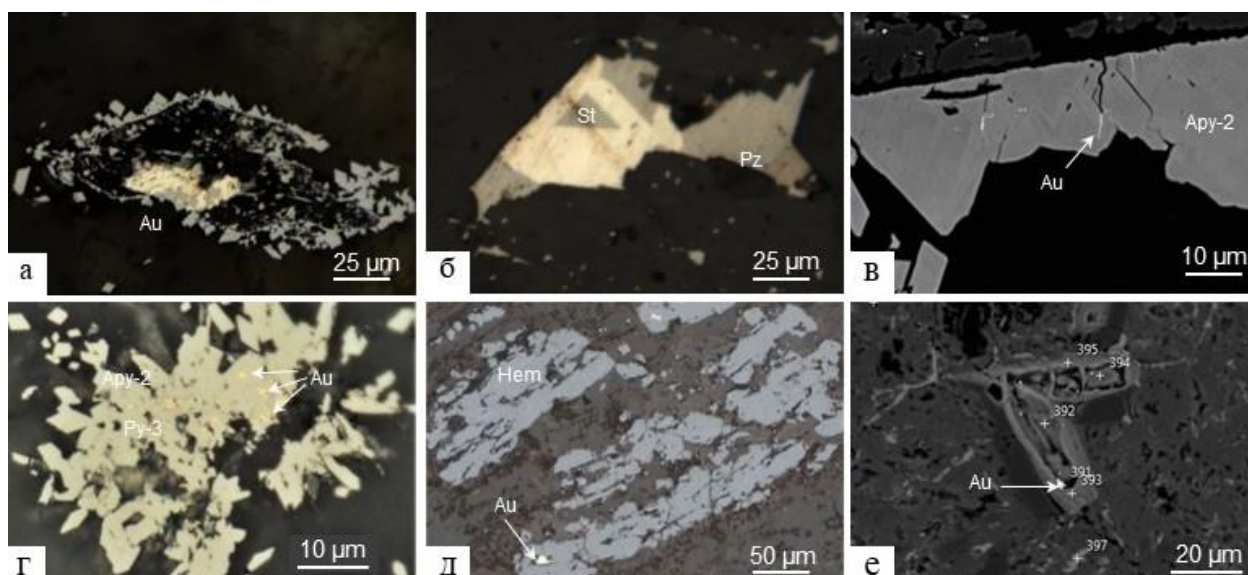


Рис. 5.13. Формы нахождения золота в рудах месторождения Кутын

а – самородное золото, б – теллуриды золота штютцит и петцит в сростке с другими теллуридами, в – субмикронные выделения золота по трещинкам в арсенопирите-2; г – микронная вкрапленность золота в пирите-3; д – золото в гематите; е – микронное выделение золота в As-содержащем окси-гидроксида железа. в, е – изображение в отраженных электронах, остальное – микрофотографии в отраженном свете.

Под «невидимым» золотом понимаются субмикронные и наноразмерные выделения самородного золота или его соединений, изоморфная примесь в сульфидах, поверхностно-связанное золото (Fleet, Mumin, 1997; Genkin et al., 1998, Simon et al., 1999; Deditius et al., 2014; Vaughan, Kyin, 2004; Chryssoulis, McMullen, 2005). Как правило, основными минералами-концентраторами «невидимого» золота являются As-содержащий пирит и арсенопирит (Викентьев, 2015; Сидорова и др., 2020; Прокофьев и др., 2022; Туукова et al., 2022 и др.), однако предметом изучения также является рассеяние золота в других минералах: пирротине, халькопирите, кубаните, борните, ковеллине, галените и др. (Sabri, 1992; Лаптев и др., 2010; Тагиров и др., 2014 и др.). Из-за сложности извлечения такого «невидимого» золота содержащие его руды принято называть «упорными». Содержание золота в пирите может достигать первых сотен ppm, в арсенопирите – первых процентов (Табл. 5.4).

По экспериментальным данным установлено, что основными факторами, определяющими растворимость Au в пирите, являются температура, соленость флюида и концентрация As, при этом увеличению содержания золота в пирите способствуют понижение температуры, увеличение концентрации хлоридов в рудообразующем флюиде, а также высокие содержания As - более первых сотен ppm (Прокофьев и др., 2022).

Отмечается, что при низких содержаниях As (<200 ppm) вариации его концентрации не влияют на содержание золота. Для месторождений Воронцовское (Урал) и Павлик (Кольма) установлены два типа «невидимого» золота в пирите. Для первого типа (As до 1,5 мас. %) характерно независимое поведение Au и As, во втором типе (As >1,5 мас. %) содержание Au положительно коррелирует с As (Ковальчук и др., 2020). Таким образом, в низкомышьяковистых пиритах ведущим механизмом рассеяния золота является изоморфное замещение железа в октаэдрической позиции (Trigub et al., 2017; Filimonova et al., 2020) или адсорбция Au^I-полисульфидных комплексов (Pokrovski et al., 2021). В высокомышьяковистых пиритах, вероятно, образуются домены со структурой арсенопирита или лёллингита, в которых As может входить в окружение структурного Au (Рис. 5.14) (Ковальчук и др., 2020; Pokrovski et al., 2021).

Таблица 5.4. Концентрация золота в пирите и арсенопирите некоторых месторождений с упорными рудами, ppm

Месторождение	Au в пирите		Au в арсенопирите		Метод	Ссылка
	от	до	от	до		
Олимпиада	-	-	<300	4700	EPMA	Genkin et al., 1998
	-	-	0,07	2298	SIMS	
	0,03	0,5	-	-	SIMS	
Ведуга	-	-	<300	3700	EPMA	
	-	-	64,0	1142	SIMS	
Нежданинское	-	-	<300	1400	EPMA	
	-	-	1,17	387	SIMS	
	0,23	13	-	-	SIMS	
Сентачан	-	-	<300	2600	EPMA	
	-	-	26,7	425	SIMS	
Воронцовское	-	-	<24	12300	LA-ICP-MS, EPMA	Ковальчук и др., 2019
	8	9	-	-	LA-ICP-MS	Filimonova et al., 2020
Самолазовское	-	300	-	-	LA-ICP-MS	
Талатуй	0,06	6,78	-	-	LA-ICP-MS	Прокофьев и др., 2022
Дарасун	0,1	22,0	-	-	LA-ICP-MS	
Павлик	0,9	3,8	-	-	EPMA	Сидорова и др., 2022
Кючус	0,9	115	1,2	487	LA-ICP-MS	
	13,5	30	-	-	EPMA	

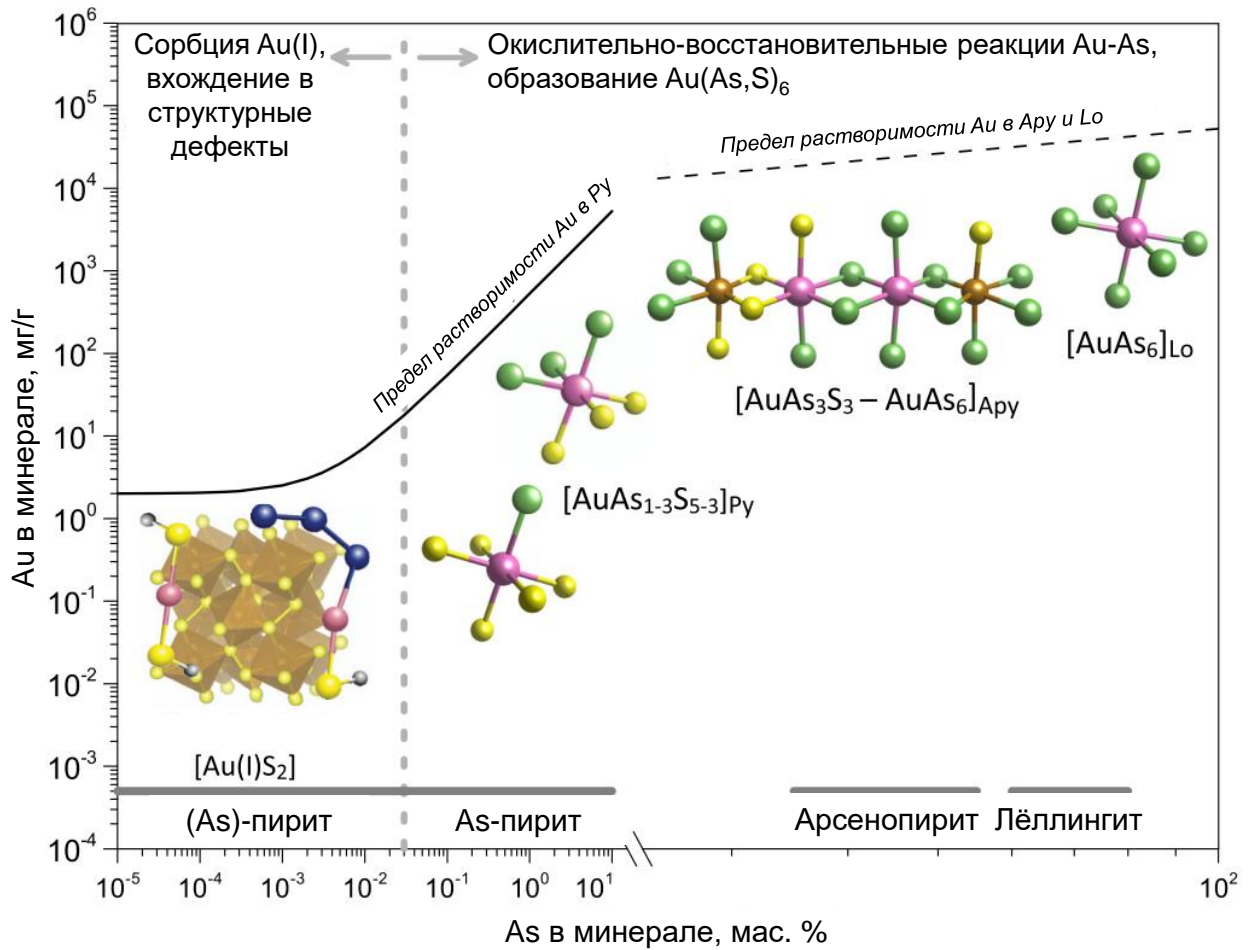


Рис. 5.14. Структурная модель химически связанного золота в пирите (Py), арсенопирите (Apy) и лёллингите (Lo). Атомы: Au - розовый, S - желтый, As - зеленый, Fe - коричневый, S₃ - синий, H – серый (Pokrovski, 2021)

Примеси As в пиритах пирит-арсенопиритовой и золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциаций месторождения Кутын не обнаружено. Вероятно, золото в таких пиритах большей частью является структурной или поверхностно-связанной примесью. Пирит золото-пиритовой ассоциации мышьяковистый (Табл. 5.1), большая часть золота, вероятно, связана с As-содержащими доменами.

Как известно, процесс перекристаллизации минералов приводит к их очищению от примесей. Так, гидротермальная перекристаллизация и укрупнение зерен пирита приводят к снижению содержания Au и As в новообразованном пирите по сравнению с первичным пиритом (Прокофьев и др., 2020). Самородное золото в микротрещинках в арсенопирите (Рис. 5.9, з) золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации месторождения Кутын, вероятно, является высвобожденным при перекристаллизации арсенопирита. Однако этот

процесс не получил масштабного распространения, что определило широкое развитие золотосодержащих пирита и арсенопирита на месторождении Кутын.

Для установления формы нахождения «невидимого» золота была предпринята попытка изучения пирита и арсенопирита продуктивных ассоциаций месторождения Кутын методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ/ТЕМ). Исследования тонких пластинок (ламеллей) сульфидов проведены в РЦ СПбГУ «Нанотехнологии» на просвечивающем электронном микроскопе LIBRA 200FE со встроенным Ω -фильтром. Ускоряющее напряжение микроскопа – 200кэВ. Аналитик Д.В. Данилов. Образцы для ПЭМ подготовлены методом фокусируемого ионного пучка.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ВРЭМ) формирует изображение в условиях фазового контраста, когда падающий пучок электронов ориентирован параллельно оси зоны кристалла. Методика позволяет устанавливать неоднородности кристаллической решетки, наблюдать характер границы двух фаз (Williams, Carter, 2009).

Размер анализируемой области составлял примерно 2x1x0,5 мкм. В изученном объеме обособлений самородного золота не обнаружено. Однако ввиду малой области исследования, полученный результат не может являться доказательством структурной примеси золота в сульфидах.

5.4. Сравнение минерального состава руд месторождений Кутын и Албазино

Золоторудные месторождения Кутын и Албазино принадлежат Ульбанскому террейну, однако локализованы в различных геолого-структурных обстановках – в интрузивно-купольной структуре и в корнях палеовулканоаппарата, соответственно (Трушин и др., 2019). Несмотря на разные позиции, схожие минеральный состав околорудных метасоматитов и руд, формы нахождения золота, а также находки теллуридной минерализации позволяют сравнивать изучаемый объект с месторождением Албазино. Для обоих месторождений характерны зоны метасоматитов березитовой формации, в центральных частях которых широко проявлены жилы и прожилки. Руды обоих месторождений содержат малое количество сульфидов (до 6 %), среди которых преобладают пирит и арсенопирит, причем типоморфной особенностью последнего является примесь Sb. Самородное золото ассоциирует с арсенопиритом и Ag-содержащим тетраэдритом, а также с кварцем и карбонатами, однако часть золота содержится в сульфидах – арсенопирите и пирите. В зоне окисления это золото высвобождается и образует собственную фазу. Отличительными особенностями минерального состава руд Албазино являются присутствие висмутовых минералов, различных сульфосолей, более

широкое развитие минералов Ni и Co, что позволило отнести это месторождение к золото-редкометальной рудной формации (Кемкина, Кемкин, 2018). На месторождении Албазино описаны минералы висмута – висмутин Bi_2S_3 , теллуриды висмута, матильдит AgBiS_2 , кобеллит $\text{Pb}_6\text{FeBi}_4\text{Sb}_2\text{S}_{16}$, сурьмы – ульманнит NiSbS , джемсонит $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$, гетероморфит $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$, кобальта – кобальтин CoAsS , а также касситерит SnO_2 и самородные Ni, Ag, Cu, Bi. На месторождении Кутын нами обнаружены и описаны минералы Te, Sb, Sn, Hg, Ni, Co, Mo, однако их разнообразие уступает минерализации Албазинского месторождения. Сходная теллуридная минерализация (теллуриды Au, Ag, Pb) описана на золоторудных месторождениях Сихотэ-Алинской провинции Чульбаткан (Алексеев, Старостин, 2017), Малмыжском (Буханова и др., 2020), Многовершинном (Моисеенко, Эйриш, 1996). Особенностью теллуридной минерализации месторождения Кутын является присутствие теллуридов Sb и Hg – теллурантимоана и колорадоита.

Часто на золоторудных месторождениях Сихотэ-Алинской провинции отмечают теллуриды висмута – например, на месторождениях Албазинском, Малиновском, Пасечном, Болотистом и др. (Кемкина, Кемкин, 2018; Гвоздев и др., 2016; Гребенникова и др., 2021; Лотина, 2011). Несмотря на то, что в изученных пробах нами не обнаружено теллуридов висмута, примесь висмута в теллурантимоане может свидетельствовать о присутствии висмутовой минерализации.

Б.Б. Дамдиновым (2019) была предложена классификация золоторудных месторождений Восточного Саяна по минеральному составу продуктивной ассоциации, которую предлагается использовать и на сопредельных территориях. По этой классификации месторождение Кутын может быть отнесено к золото-теллуриднему типу, типоморфной особенностью которого является присутствие самородного золота и теллуридов Au, Ag, Pb, Bi.

Глава 6. Физико-химические параметры формирования месторождения Кутын

6.1. Оценка условий формирования пород и руд месторождения Кутын по минеральным геотермометрам

Температура раннего проявления процесса метасоматоза оценена по хлоритовому геотермометру, в основе которого лежит распределение Al в тетраэдрической и октаэдрической позициях (Cathelineau, Nieva, 1985).

Температура, рассчитанная по хлориту гранодиоритов, варьирует от 229°C до 278°C, в среднем составляя 257°C (14 точек анализа) (Табл. 6.1). Температура образования хлорита в метасоматизированных песчаниках варьирует от 213°C до 236°C (4 точки анализа) (Табл. 6.1).

Таблица 6.1. Химический состав хлорита (мас. %), его структурная формула и рассчитанная по нему температура (по Cathelineau, Nieva, 1985)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Сумма	Si _{IV}	Al _{IV}	Al _{VI}	Fe ²⁺	Mg ²⁺	6-Σ _{IV}	T, °C
1	27.62	20.07	27.20	13.86	88.75	2.88	1.12	1.35	2.37	2.16	0.12	256
2	28.41	18.05	22.69	18.21	87.36	2.95	1.05	1.16	1.97	2.82	0.05	242
3	29.22	18.45	29.55	11.90	89.12	3.03	0.97	1.30	2.60	1.87	0.23	225
4	29.60	18.30	31.27	12.51	91.68	3.00	1.00	1.22	2.70	1.93	0.15	230

Примечание. 1, 2 – хлорит метасоматизированных гранодиоритов, 3, 4 – хлорит метасоматизированных песчаников.

Использование арсенопиритового геотермометра не представляется возможным из-за большого содержания примесей (>1 масс. %) и переменного As/S-отношения (Kretschmar, Scott, 1976).

По диаграмме стабильности системы Au-Ag-Te при $N_{Ag} = 0,37$ температура образования золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации (в парагенезисе с гесситом) оценивается выше 170°C, $\log f(\text{Te}_2) = 10^{-17} - 10^{-12}$ (N_{Ag} атомные проценты Ag в электроде) (Бортников и др., 1988).

По А.М. Афифи и др. (Afifi et al., 1988), область стабильности парагенезиса минералов золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации, включающей в себя электрум, гессит, пирит, арсенопирит, галенит, для температуры 200°C ограничена линиями петцит-гессит, гессит-акантит, арсенопирит-пирит-теннантит, пирит-пирротин. Вариации содержания серебра в электроде (X_{Ag} от 0,37 до 0,49), ассоциирующем с гесситом, сужают область стабильности по $f(\text{Te}_2)$. При 200°C образование изученной золото-тетраэдрит-

арсенопиритовой ассоциации проходило в интервале фугитивности серы от -16.8 до -15.0 и фугитивности теллура от -16,5 до -15,2 (Рис. 6.1).

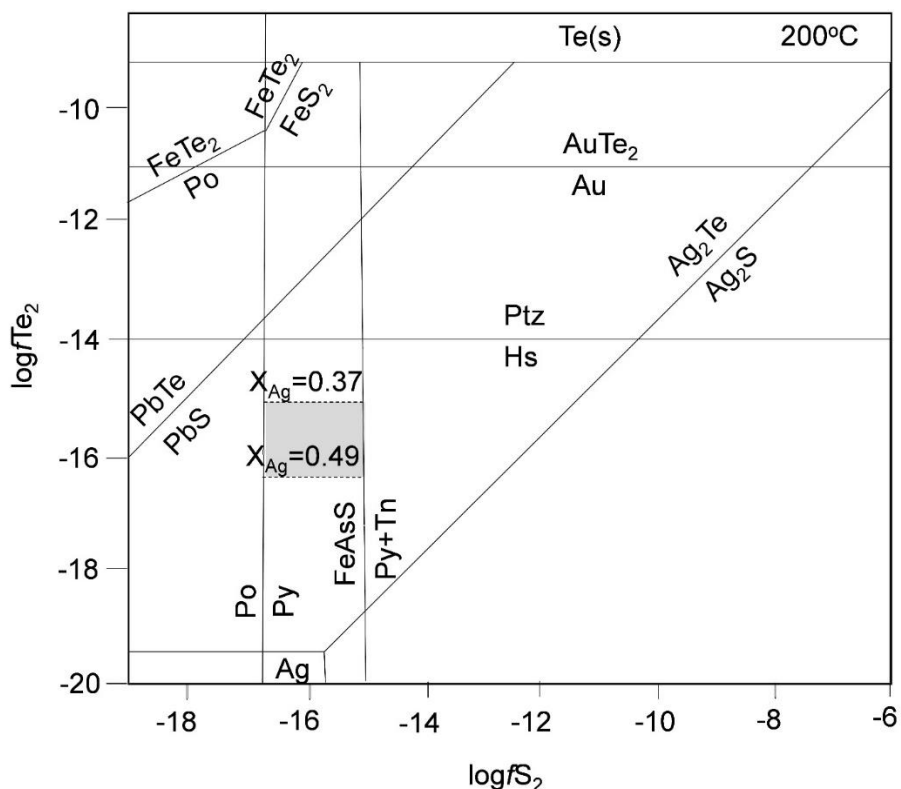


Рис. 6.1. Диаграмма $\log f\text{Te}_2 - \log f\text{S}_2$ для парагенезиса минералов золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации с гесситом месторождения Кутын.

Пунктирная линия – минимальное и максимальное содержание серебра в электруме, равновесном с гесситом (по Barton, Skinner, 1979; Afifi et al., 1988). Цветом выделено поле стабильности парагенезиса минералов золоторудной ассоциации с гесситом месторождения Кутын. Py – пирит, Po – пирротин, Tn – теннантит, Ptz – петцит, Hs – гессит.

Гессит и шпютцит теллуридной ассоциации не демонстрируют структуры распада их высокотемпературного твердого раствора, что указывает на температуру кристаллизации ниже 120 ± 15 °C (Kracek et al., 1966).

Таким образом, образование благороднометалльных минеральных форм золото-тетраэдрит-арсенопиритовой и теллуридной ассоциаций обусловлено понижением температуры и вариациями фугитивности серы и теллура.

Среди окисленных As-содержащих фаз резко преобладает смесь Ca-Fe-арсената и As-содержащего окси-гидроксида железа. В работе (Surour et al., 2012) описано развитие этих фаз по арсенопириту при выветривании рудовмещающих гранодиоритов на золоторудном месторождении Бир Тавилах (Саудовская Аравия). Подчиненное количество

скородита среди гипергенных минералов мышьяка указывает на повышенные значения рН во время окисления (Vink, 1996, Paktunc et al., 2015).

6.2. Оценка давления

Ввиду того, что вмещающие породы, а также гранодиориты не подвергались метаморфическим преобразованиям, верхнюю границу давления рудообразования можно оценить по давлению образования гранодиоритов с помощью актинолитового геобарометра, в основе которого содержание $Al_{\text{общ}}$ в роговой обманке. Для расчета давлений были использованы анализы, отвечающие краевым частям кристаллов роговой обманки. Для оценки давления было использовано несколько эмпирических формул (Hammarstorm, Zen, 1986; Hollister et al., 1987; Johnson, Rutherford, 1988; Schmidt, 1992), две из которых (Hollister et al., 1987; Johnson, Rutherford, 1988), вероятно, приводят к заниженным оценкам давления. Геобарометры (Hammarstorm, Zen, 1986; Schmidt, 1992) указывают на интервал давлений от 1,1 до 1,7 кбар (Табл.6.2). Вероятно, значение 1,7 кбар можно считать верхней границей давления рудообразования.

Таблица.6.2. Значения коэффициентов формул амфиболов, использованных для расчета давлений по актинолитовому геотермометру

№	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Σ	P1	P2	P3	P4	$P_{\text{ср}}$
1	6,93	0,12	0,89	1,96	0,07	2,69	1,67	0,28	0,09	14,69	0,6	0,3	0,3	1,2	0,6
2	6,75	0,14	1,15	1,82	0,04	2,67	1,72	0,40	0,10	14,78	1,8	1,7	1,4	2,4	1,8
3	6,88	0,11	0,95	2,05	0,07	2,58	1,69	0,34	0,08	14,76	0,8	0,6	0,5	1,5	0,9
<i>Среднее</i>											1,1	0,9	0,7	1,7	

Давления P, кбар: P1 - Hammarstorm, Zen, 1986; P2 - Hollister et al., 1987; P3 - Johnson, Rutherford, 1988; P4 - Schmidt, 1992; $P_{\text{ср}}$ – среднее значение.

Для оценки давления образования метасоматитов применен фенгитовый геобарометр (Massonne, Schreyer, 1987). Экспериментально была выявлена зависимость между содержанием Si в фенгите и давлением его образования в модельной системе KMASH ($K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$) (Massonne, Schreyer, 1987). В дальнейшем фенгитовый геобарометр был усовершенствован с учетом содержания Mg, Fe для групп фенгитов с разными коэффициентами формул для Si (Камзолкин, 2015).

Исследуемые серициты являются иллит-фенгитами. Вероятно, ввиду особенностей своего состава формулы геобарометра (Камзолкин, 2015), оказались неприменимы. Для оценки давления образования использован геобарометр (Massonne, Schreyer, 1987),

который показал разброс значений от 0,4 до 4,1 кбар при среднем давлении 1,6 кбар (по 11 анализам) (Табл. 6.3).

Таблица 6.3. Представительные значения коэффициентов формул иллит-фенгитов, использованные для расчета давлений по фенгитовому геобарометру (Massonne, Schreyer, 1987)

№	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Сумма	P, кбар
1	3,12	2,20	0,00	0,11	0,66	0,02	6,11	1,4
2	3,11	2,21	0,00	0,14	0,64	0,00	6,10	1,3
3	3,10	2,24	0,00	0,13	0,62	0,00	6,09	1,0

Как известно, по параметру b элементарной ячейки калиевых светлых слюд возможно полуколичественно оценить диапазон давления (Sassi, Scolari, 1974; Padan et al., 1982): чем больше параметр b , тем выше давление образования. Изначально геобарометр был разработан для метаморфических пород, однако нашел свое применение и для изучения гидротермально-метасоматических процессов (Vozkaya et al., 2016 и др.).

Для выяснения параметра b иллита была выделена фракция <2мкм по методике (Крупская, Закусин, 2017). Образец в свободно ориентированном виде снят на дифрактометре Bruker D8 Advance (АО «Полиметалл Инжиниринг»). В качестве внутреннего стандарта выступал кварц: коррекция положения пиков проведена по положению пика кварца (211). Среднее значение b составляло 8,981 Å (рефлекс 060 – 1,497 Å), что отвечает низкобарическим условиям образования (Sassi, Scolari, 1974).

Для теллуридной ассоциации с учетом геотермического градиента (3°C на 1000м), глубина образования составляет не более 4000 м, тогда при литостатическом режиме давление составляет 0,9 кбар.

6.3. Термобарогеохимические исследования

На основании изучения флюидных включений (ФВ) в кварце и карбонатах метасоматитов и прожилков получены первые данные о физико-химических условиях формирования золоторудного месторождения Кутын. Было просмотрено более 30 прозрачно-полированных пластинок толщиной около 0,3 мм. Пластинки изготовлены из рудоносных метасоматитов по песчаникам и гранодиоритам, включающих разные ассоциации рудной минерализации: золото-тетраэдрит-арсенопиритовую, золото-пиритовую и теллуридную. Изучение включений было возможно только в 19 образцах метасоматитов по гранодиоритам, прожилков и прожилковых брекчий рудных зон Джуаты

(2 образца), Геофизическая (9 образцов), Перевальная (8 образцов) в связи с очень мелкими размерами флюидных включений (менее 10 мкм).

Термометрические исследования проведены на оптическом микроскопе Olympus BX53F в комплекте с термостоликом THMSG-600-ес с системой охлаждения образца жидким азотом LNP95 (РЦ СПбГУ “Геомодель”).

Охлаждение флюидных включений проводилось до полной кристаллизации жидкости и далее до $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Увеличение объема льда относительно объема жидкости, наблюдаемое по уменьшению газового пузырька, указывает на то, что раствор является водным (Рис. 6.2).

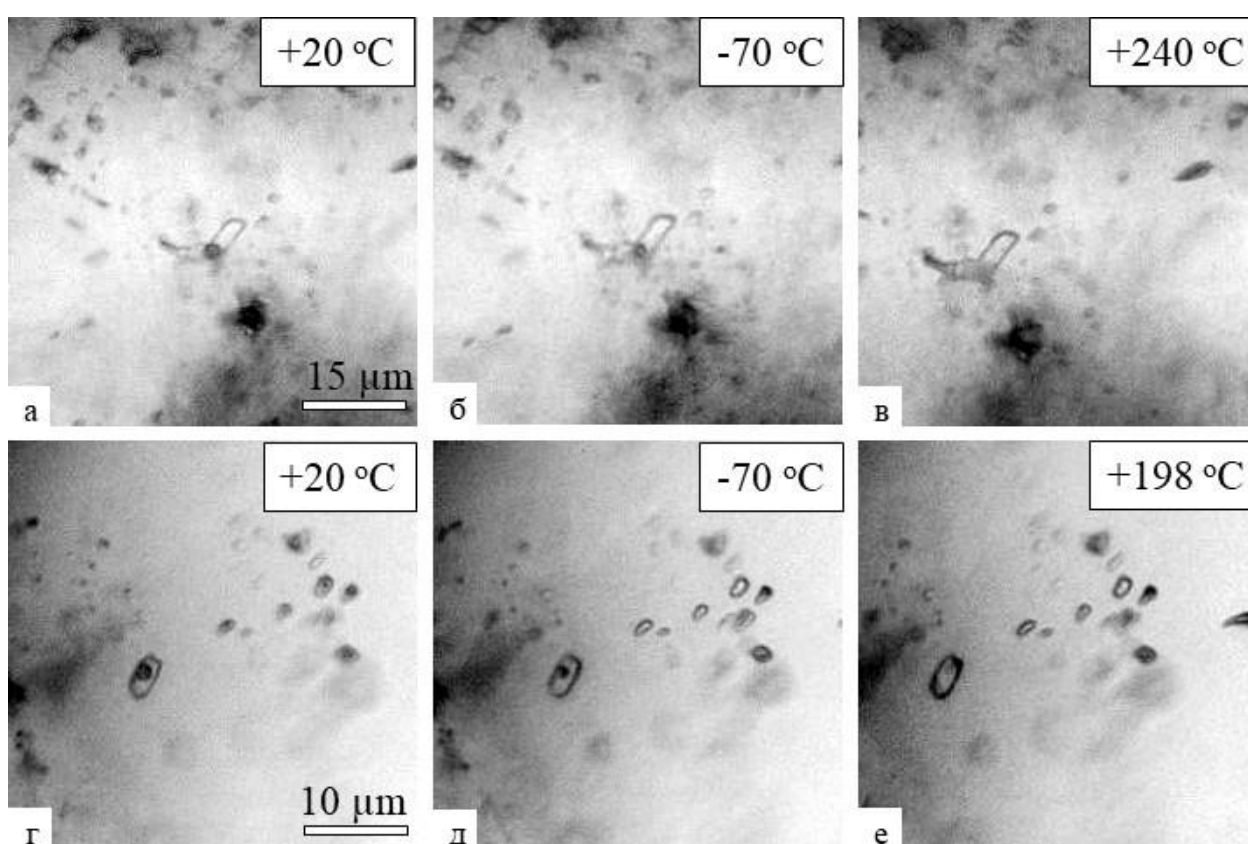


Рис. 6.2. Криотермометрические исследования флюидных включений в кварце из метасоматитов (а–в – обр. 2057-050) и жил (г–е – обр. 1511-074)

После охлаждения включения медленно нагревались с шагом $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $1\text{--}5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при ожидании фазовых переходов: температуры эвтектики (появление первых капель жидкости), по которой оценивается состав солей (Борисенко, 1977); температуры полного плавления льда, по которой оценивается общая минерализация раствора на основе экспериментальных данных для системы $\text{NaCl}\text{--}\text{H}_2\text{O}$ (Bodnar, Vityk, 1994); температуры гомогенизации (Рис. 6.2).

Изучение состава газовой фазы флюидных включений в кварцах проведено методом рамановской спектроскопии на спектрометре Horiba LabRam HR800 с Ar-лазером с длиной волны 514,5 и 488 нм (РЦ СПбГУ «Геомодель», аналитик Бочаров В.Н.). Время экспозиции составляло 3 с, число повторений – 5, мощность лазера – 50 мВт, увеличение микроскопа – 50х. Идентификация газов проводилась на основе обзоров (Burke, 2001; Frezzotti et al., 2012). Плотность CO₂ рассчитана по расстоянию между пиками дублета Ферми (Frezzotti et al., 2012). Соотношение фаз в газовой смеси оценено по формуле (Burke, 2001). Работа с КР-спектрами проводилась в программах Origin и CrystalSleuth.

Для микротермометрических экспериментов выбирались группы включений с одинаковым внутри групп соотношением фаз. Гетерогенизация флюида не наблюдалась.

Согласно классификации Реддера (Реддер, 1987), в изученных образцах наблюдались первичные, первично-вторичные и вторичные флюидные включения (Рис. 6.3).

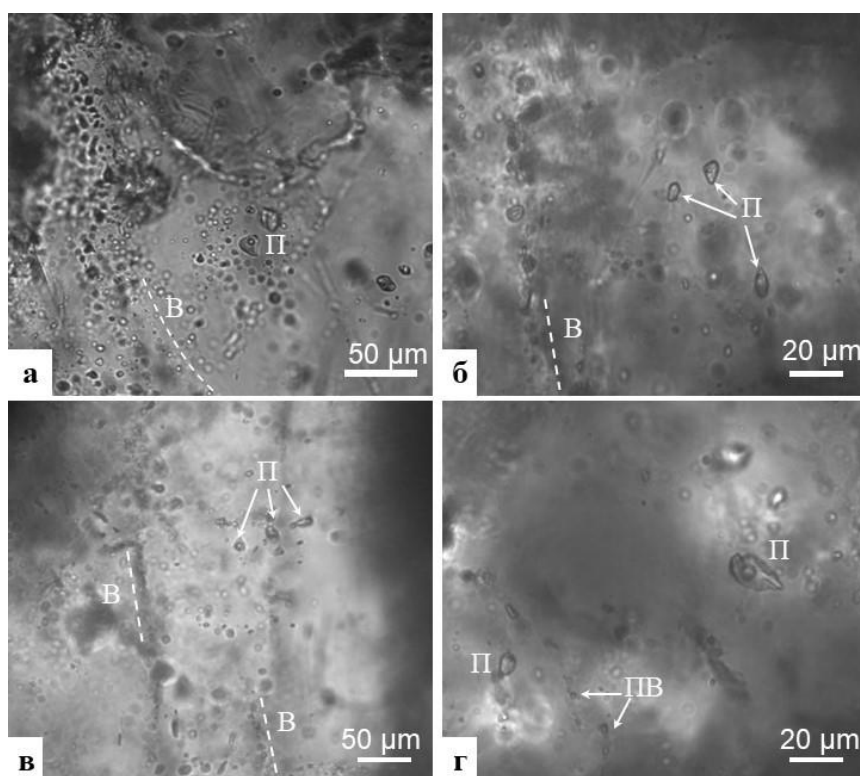


Рис. 6.3. Флюидные включения в кварце месторождения Кутын. П – первичные, ПВ – первично-вторичные, В – вторичные. Образцы: а, б, г – 2028-031, в – 3002-107

Кварц **золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации** метасоматитов тонкозернистый, с неправильными очертаниями, прозрачный. В этом кварце установлены первичные и вторичные флюидные включения. Первичные включения приурочены к зонам

роста, распространены равномерно, вторичные трассируют трещины и отличаются более мелким размером в первые микроны. Изучено 32 первичных и 5 вторичных включений.

Первичные флюидные включения имеют размер 10–20 мкм (Рис. 6.4). Форма включений изометричная, удлиненная, каплевидная, неправильная, иногда характеризуется отрицательной огранкой. Флюидные включения двухфазные с газовым пузырьком, занимающим 20–40 % объема включения. Жидкая фаза представлена водным раствором с преобладанием хлоридов кальция и натрия, реже магния и калия. Температура эвтектики изменяется от -56 до -49°C . Соленость раствора варьирует в широких пределах от 1,74 до 9,21 мас. % NaCl при температуре плавления льда от $-1,0$ до $-6,0^{\circ}\text{C}$, однако наиболее распространены температуры плавления льда $-4,5\dots-2,5^{\circ}\text{C}$, что соответствует 4,18 – 7,17 мас. % NaCl. При нагревании гомогенизация в жидкость происходит при температуре $240\text{--}370^{\circ}\text{C}$. В газовой фазе установлен CO_2 (Рис. 6.5), в одном включении обнаружена примесь метана – $97\% \text{CO}_2 + 3\% \text{CH}_4$. Плотность CO_2 составляет $0,15\text{--}0,23 \text{ г/см}^3$.

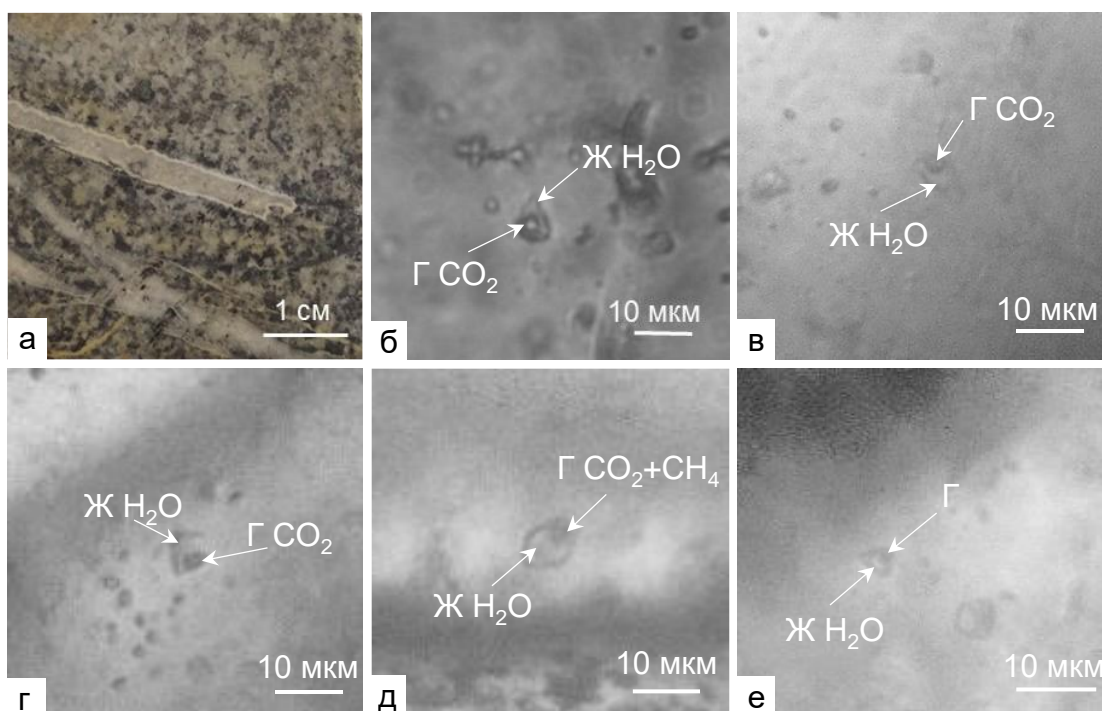


Рис. 6.4. Типы флюидных включений в кварце золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации: а – один из изучаемых образцов с развитой Au-Ttr-Apy ассоциацией, б – д – первичные ФВ, е – вторичное ФВ. Ж – жидкость, Г – газ.

Вторичные включения более мелкие, размером до 10 мкм, двухфазные с газовым пузырьком (Рис. 6.4 е). Среди них выделяются две разновидности. Первая характеризуется $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-MgCl}_2$ -составом раствора (температура эвтектики от -57 до -52°C) с соленостью 3,39 мас. % NaCl и температурой гомогенизации $143\text{--}169^{\circ}\text{C}$. В составе раствора второй разновидности присутствует NaCl (температура эвтектики изменяется от -25 до

-22°C), соленость раствора варьирует от 6,16 до 8,81 мас. % NaCl при температуре плавления льда от -1,0 до -6,0°C, Температура гомогенизации составляет 158–185°C. Состав газовой фазы не изучался.

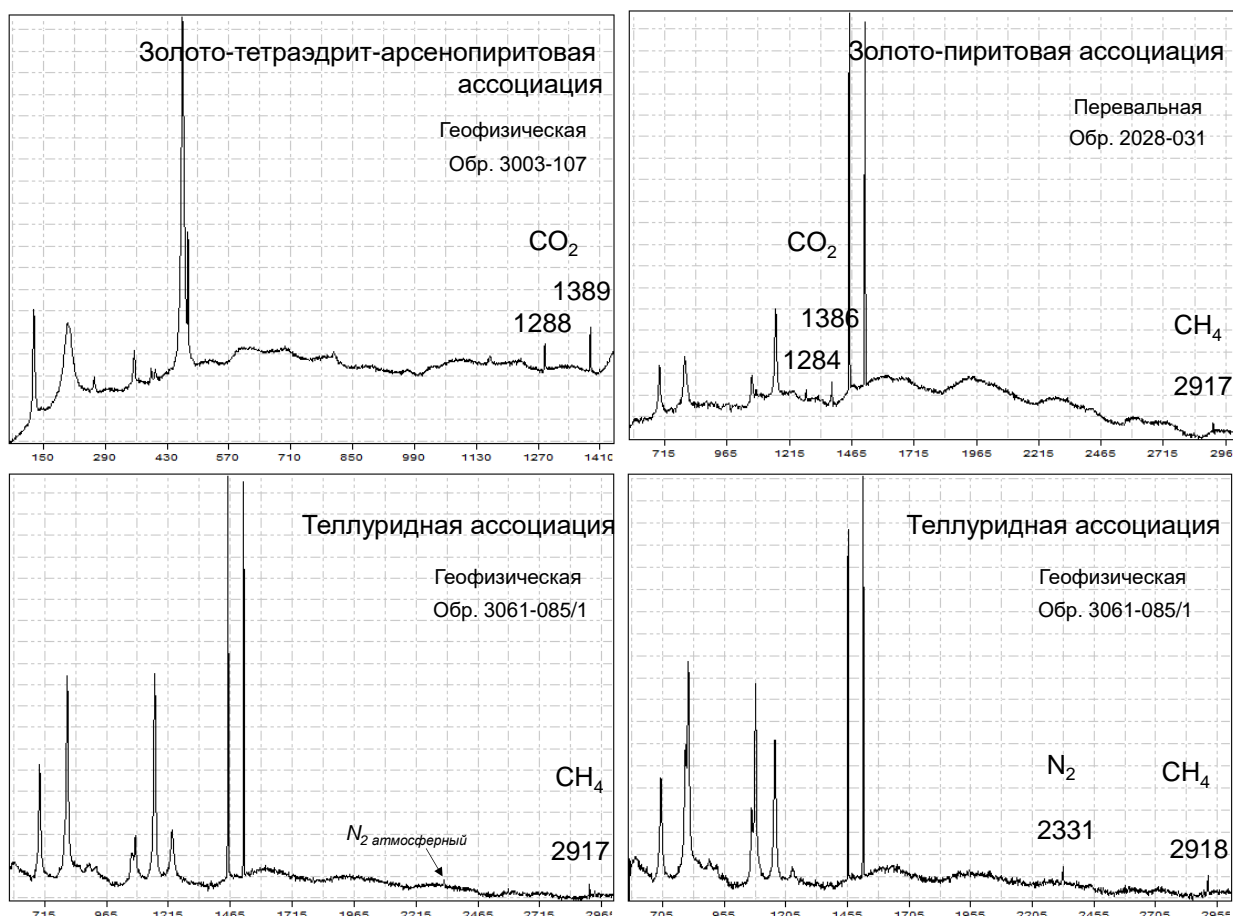


Рис.6.5. КР-спектры газа флюидных включений в кварце продуктивных ассоциаций

Кварц **золото-пиритовой ассоциации** жильный, от молочно-белого до прозрачного, в подходящих для изучения областях хорошо различимы его шестоватые кристаллы часто с зонами роста, отмеченными рядами флюидных включений. Изучено 25 первичных и 8 вторичных флюидных включений.

Первичные флюидные включения размером не более 20 мкм, чаще около 10 мкм, форма округлая, реже вытянутая (Рис. 6.6). Установлены двухфазные включения, размер газового пузырька занимает 10–20% объема вакуоли, пузырек подвижный, дрожащий. Температура эвтектики составляет от -59 до -46°C, что отвечает составу флюида $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-MgCl}_2\text{-KCl}$. Температура плавления льда меняется от -3,5 до -0,4°C и отвечает низкоминерализованному флюиду с соленостью 0,71–5,71 мас. % экв. NaCl. Температура гомогенизации в жидкость 193–220°C. Состав газа выдержанный: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (до 5%) (Рис. 6.5), плотность CO_2 – 0,10–0,34 г/см³.

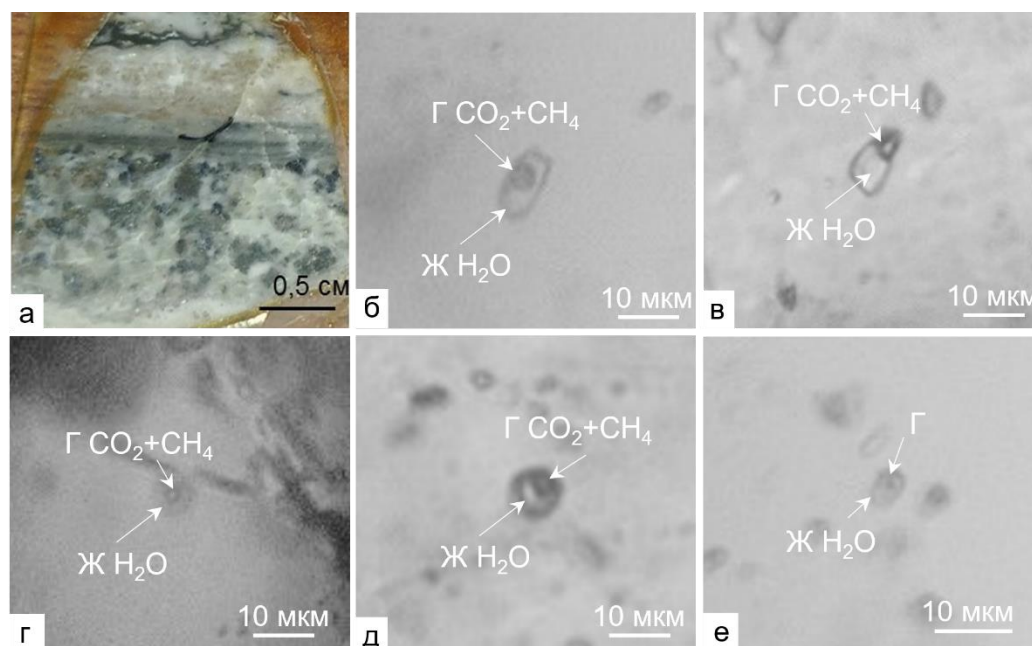


Рис. 6.6. Флюидные включения в кварце золото-пиритовой ассоциации: а – один из изучаемых образцов с развитой Au-Py ассоциацией, б – д – первичные ФВ, е – вторичное ФВ. Ж – жидкость, Г – газ.

Вторичные включения мелкие, не превышают 10 мкм, двухфазные с газовым пузырьком. Здесь также отмечается две разновидности включений. Для первых характерен $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-MgCl}_2\text{-KCl}$ состав раствора (Т эвтектики от -54 до -44 °С), соленость от 0,88 до 5,41 мас. % экв. NaCl, гомогенизация в жидкость происходит при температурах $129\text{--}164$ °С. Для второй группы включений в растворе обнаруживается NaCl (Тэвт от -27 до -23 °С), соленость варьирует от 5,41 до 8,14 мас. % экв. NaCl, температура гомогенизации составляет $143\text{--}164$ °С.

В некоторых зернах кварца прожилков отмечаются группы очень мелких флюидных включений существенно-газовых и существенно-водных, что может свидетельствовать о процессах вскипания. Вероятно, завершающие стадии кристаллизации минералов проходили в системе, в которой флюид разделяется на две фазы – жидкую и газообразную при падении давления или давления и температуры одновременно (Bowers, Helgeson, 1983; Реддер, 1987).

Теллуридная ассоциация распространена в кварц-карбонатных прожилках, причем карбонаты преобладают. Кварц прожилков с минералами теллуридной ассоциации имеет кристаллографические формы, светло-серый, отличается обилием мелких газовой-жидких включений. В нем отмечены первичные и вторичные флюидные включения. Изучено 4 первичных флюидных включения, вторичные включения не изучались. Первичные включения размером около 15 мкм, округлые или в форме отрицательного кристалла (Рис.

6.7). Двухфазные включения с маленьким газовым пузырьком, занимающем 5–10% объема. Температуры эвтектики варьируют от -55 до -45 , что соответствует составу флюида $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$. Температура плавления льда составляет $-1,7\dots-0,7^\circ\text{C}$ и отвечает солености 1,23–2,90 мас. % экв. NaCl . Гомогенизация в жидкость при температуре $140\text{--}165^\circ\text{C}$. Состав газа во включениях различен: CO_2 , CH_4 , $89\%\text{N}_2 + 11\%\text{CH}_4$ (Рис. 6.5), плотность CO_2 – $0,10\text{ г/см}^3$.

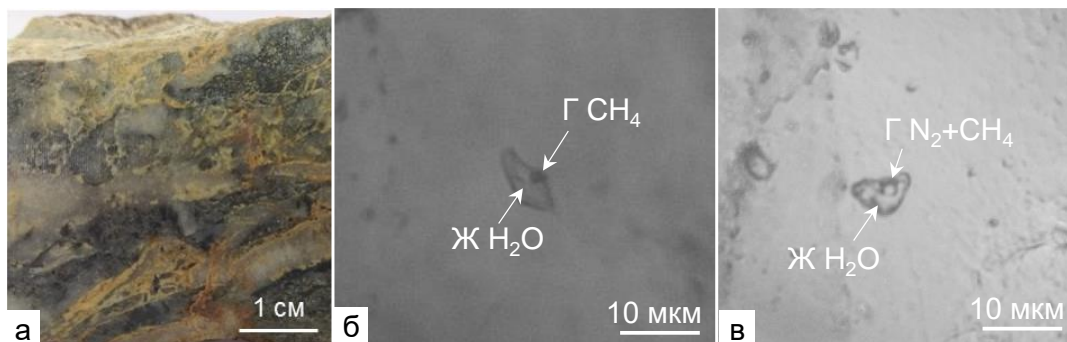


Рис. 6.7. Флюидные включения в кварце теллуридной ассоциации: а – один из изучаемых образцов с развитой Те ассоциацией, б, в – первичные ФВ. Ж – жидкость, Г – газ.

Результаты термо- и криометрических исследований флюидных включений, а также КР-спектроскопии газовой фазы включений приведены ниже (Табл. 6.4, Рис. 6.8, Рис. 6.9, Рис. 6.10). Оценить давление по данным ФВ не представлялось возможным в связи с отсутствием сингенетичных углекислотно-водных включений.

Отметим, что температура кристаллизации минерала-хозяина (кварца) может быть выше температуры гомогенизации флюидных включений, разница между этими температурами зависит от величины флюидного давления в процессе рудоотложения (Мельников и др., 2008). Однако температуры гомогенизации включений определялись по группам включений с одинаковым соотношениям фаз, что говорит о захвате флюида в условиях, соответствующих кривой двухфазового равновесия. В таких случаях поправка на давление не вводится, и температура гомогенизации соответствует истинным температурам минералообразования (Наумов 1982; Реддер, 1987).

Таблица 6.4. Результаты термо- и криометрических исследований флюидных включений и КР-спектроскопии газовой фазы включений в кварце продуктивных ассоциаций месторождения Кутын

Рудная зона	Тип	n	T _{эвт.} , °C	T _{пл.льда} , °C	Состав солей	Соленость, мас. % экв. NaCl	T _{гом.} , °C	Состав газа, мол. %	Плотность CO ₂ , г/см ³
Золото-тетраэдрит-арсенопиритовая ассоциация									
Перевальная	П	32	-56...-49	-6,0...-1,0	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	1,74-9,21	240-370	CO ₂ ± CH ₄ (3%)	0,16-0,18
	В	3	-57...-52	-2,0	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂	3,39	143-169		
	2	-25...-22	-5,7...-2,8	NaCl	6,16-8,81	158-185			
Геофизическая	П	2			-	-	-	CO ₂	0,15-0,23
Золото-пиритовая ассоциация									
Геофизическая	П	15	-59...-48	-2,5...-0,5	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	0,88-4,18	193-210	-	-
	В	3	-23,6...-23,2	-5,2...-3,3	NaCl	5,41-8,14	143-152	-	-
Перевальная	П	7	-54...-46	-3,5...-0,4	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	0,71-5,71	195-219	CO ₂ +CH ₄ (до 5%)	0,10-0,34
	В	5	-54...-44	-3,2...-0,5	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	0,88-5,41	129-164	-	-
	1	-27	-1,6	NaCl	2,74	162			
Джуаты	П	3	-	-	-	-	203-220	-	-
Теллуридная ассоциация									
Геофизическая	П	4	-55...-45	-1,7...-0,7	CaCl ₂ -NaCl	1,23-2,90	140-165	CO ₂ , CH ₄ , 89% N ₂ +11% CH ₄	0,10

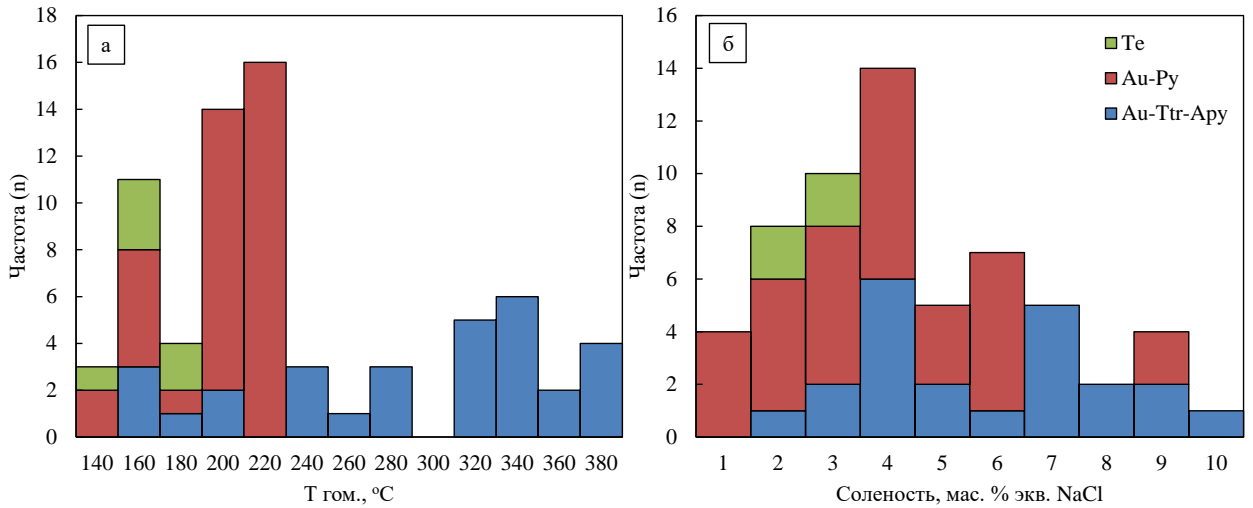


Рис. 6.8. Распределение температур гомогенизации (а) и концентрации солей (б) во флюидных включениях продуктивных ассоциаций месторождения Кутын

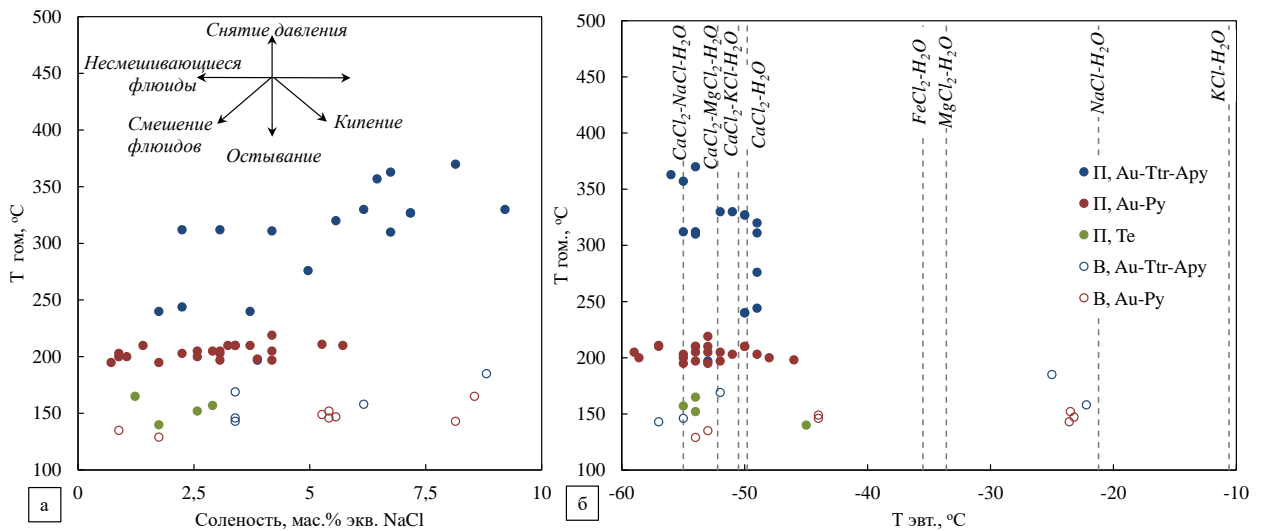


Рис. 6.9. Зависимости «температура гомогенизации – концентрация солей» (а) и «температура гомогенизации – температура эвтектики» (б) во флюиде по данным исследования флюидных включений в кварцах метасоматической и жильной стадий месторождения Кутын. Стрелки, иллюстрирующие тренды в координатах «Т_{гом} – соленость» – по Wilkinson, 2001; Kreuzer, 2005. П – первичные ФВ, В – вторичные ФВ.

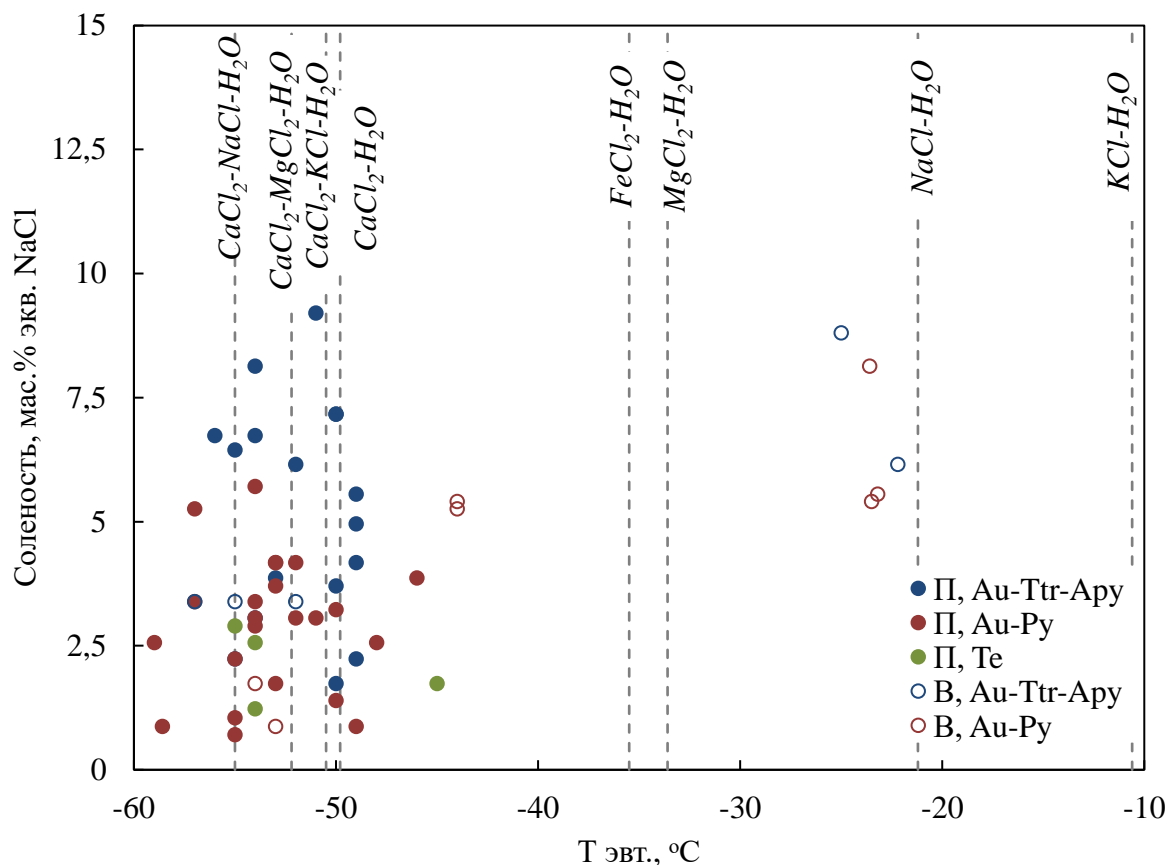


Рис. 6.10. График «температура эвтектики – соленость» (по Бхаттачарайа, Паниграйи, 2011) для флюидных включений продуктивных ассоциаций месторождения Кутын.

П – первичные ФВ, В – вторичные ФВ.

Таким образом, в составе минералообразующего флюида отмечаются хлориды Ca, Mg, Na, K. От золото-тетраэдрит-арсенопиритовой к золото-пиритовой ассоциации происходит снижение солёности раствора и температуры гомегенизации.

В составе газовой компоненты флюидных включений резко преобладает CO₂, отмечаются CH₄ и N₂ (Рис. 6.11), что соответствует газовому составу флюида мезозойских золоторудных месторождений, для которых характерно доминирование углекислого газа, что связывают с большей долей магматогенного компонента по сравнению с более древними месторождениями (Прокофьев и др., 2020). Флюидные включения теллуридной ассоциации резко отличаются составом газовой фазы, для которой характерны метан и азот.

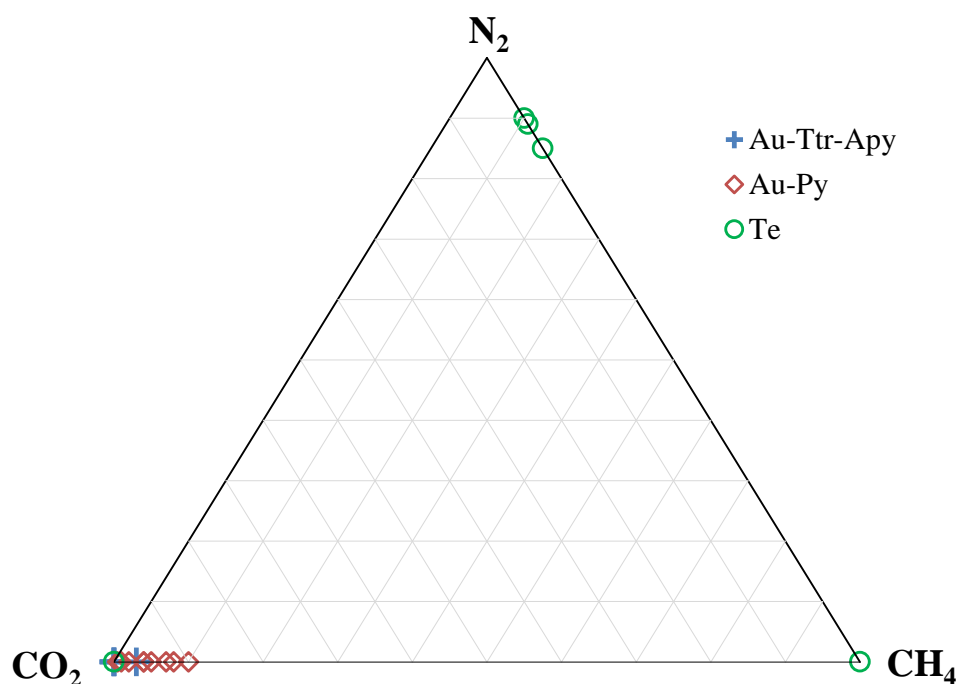


Рис. 6.11. Состав газовой фазы флюидных включений в кварце золото-тетраэдрит-арсенопиритовой, золото-пиритовой и теллуридной ассоциаций месторождения Кутын

Сходство солевых систем минералообразующих растворов разных ассоциаций косвенно свидетельствует в пользу единого рудообразующего процесса. С другой стороны, уменьшение солёности и температуры растворов может указывать на смешение растворов различной солёности и температур – высокотемпературного концентрированного и низкотемпературного низкоконцентрированного (Реддер, 1987).

Таким образом, формирование золоторудного оруденения происходило на фоне снижения температуры от среднетемпературных условий золото-тетраэдрит-арсенопиритовой (240–370°C) ассоциации к низкотемпературным жильным золото-пиритовой (190–220°C) и теллуридной (140–165°C) из хлоридных флюидов низкой солёности с газовой фазой углекислотного состава с примесью метана и азота.

6.4. Термические исследования

Как известно, валовые методы позволяют обеспечить гораздо большую точность анализа, чем локальные, поскольку используют большее количество исследуемого вещества (Плечов, 2014). Поэтому с целью уточнения температур гомогенизации флюидных включений для навески кварца золото-пиритовой ассоциации жильной стадии был применен комплексный термический анализ.

Комплексный термический анализ проведен на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter (кафедра геохимии, СПбГУ, аналитик Фокина Е.Л.),

позволяющем одновременно проводить термогравиметрический анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию, фиксируя потерю массы и тепловые эффекты, соответственно. Съемка образцов проходила в интервале температур от 25 до 1000 °С, шаг составлял 10°/мин, использовался корундовый тигель. Обработка результатов проведена в программе NETZSCH Proteus Thermal analysis v. 5.2.1. Навеска представляла из себя отобранные под бинокляром крупинки кварца размером 0,3–0,5 мм общей массой около 20 мг. Кварц отбирался из прожилков (проба 3201-068, Перевальная рудная зона).

Результаты комплексного термического анализа, приведенные ниже (Рис. 6.12), хорошо согласуются с результатами изучения индивидуальных флюидных включений. Подъем термогравиметрической кривой в начале нагрева (от 25,0 до 70,9 °С) обусловлен нестационарным тепловым потоком. Первые два этапа потери массы сопровождаются эндотермическими эффектами, связанными, вероятно, с примесями других минералов. Потери массы при 208,0 и 360,6 °С не сопровождаются термическими эффектами и отвечают декрипитации флюидных включений. Температура 208 °С соответствует измеренным температурам гомогенизации флюидных включений в кварцевых прожилках. Более высокая температура 360 °С подтверждает температуру гомогенизации включений в метасоматическом кварце, реликты которого могут присутствовать в прожилках. Эти высокотемпературные включения в реликтовом кварце не были изучены методами микротермического анализа индивидуальных включений из-за замутненности реликтового кварца и/или мелкого размера таких включений. Присутствие нескольких генераций кварца в прожилках часто фиксируется методом катодоллюминесценции, хотя и неочевидно в проходящем свете (Landtwing et al., 2005; Rusk et al., 2006 и другие).

Отсутствие потери массы в кварце в районе 250 °С – температуры, определенной по гомогенизации флюидных включений в кварце метасоматитов и по кислородному изотопному геотермометру в паре кварц-серицит, может быть объяснено следующим образом. С одной стороны, возможно, что раскрытие трещин, в результате заполнения жильным кварцем, происходило в интервале температур 360–250°С, поэтому в прожилках присутствуют реликты относительно высокотемпературного кварца, но нет кварца, образованного при 250°С. С другой стороны, возможно не удалось зафиксировать потерю массы при декрипитации включений в кварце в районе 250°С ввиду ограниченного распространения таких включений.

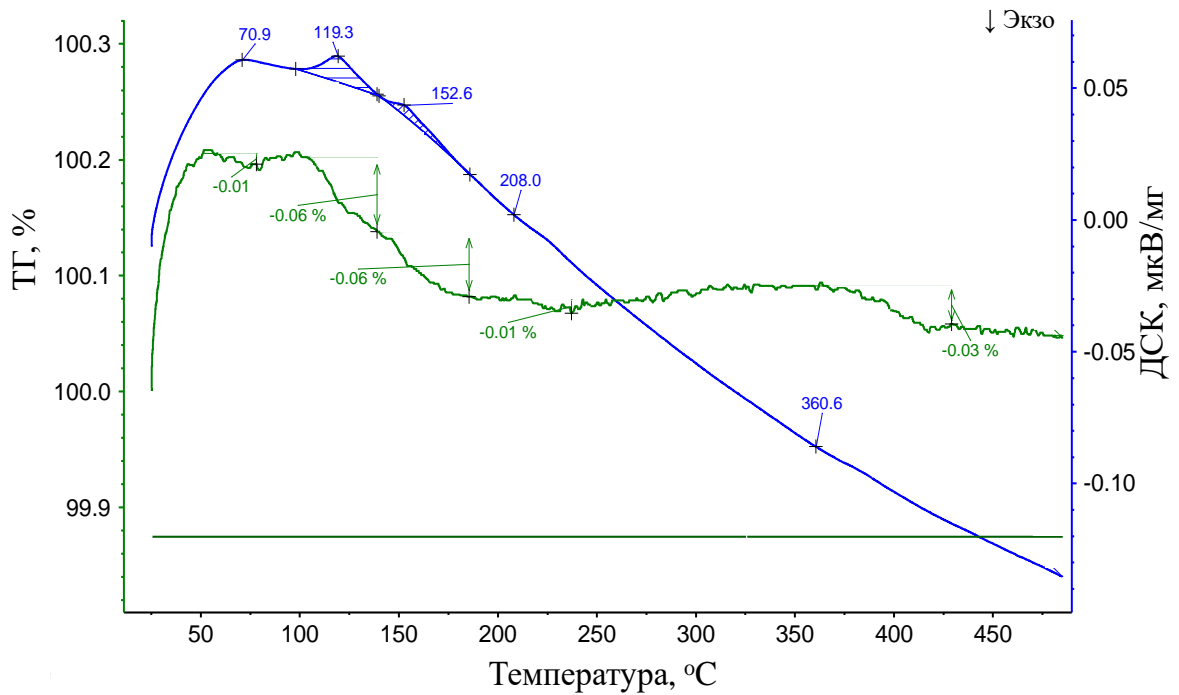


Рис. 6.12. ТГ (зеленая) и ДСК (синяя) кривые кварца прожилков

На основании микротермических исследований индивидуальных флюидных включений и комплексного термического анализа кварца получены непротиворечивые температуры, фиксирующие определенные стадии минералообразования.

По минеральным геотермометрам и флюидным включениям получены не противоречащие результаты о термической истории минерализации. Температура раннего проявления процесса метасоматоза, оцененная по хлоритовому геотермометру, варьирует от 229°C до 278°C в метасоматизированных гранодиоритах и от 213°C до 236°C в метасоматизированных песчаниках. По результатам термобарогеохимических исследований, формирование золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации происходило при некотором повышении температуры до 240–370°C, что согласуется с данными по стабильности системы Au-Ag-Te при $N_{Ag} = 0,37$ (выше 170°C) (Бортников и др., 1988). Согласно температурам гомогенизации флюидных включений в кварце, золото-пиритовая ассоциация образована при 190–220 °C. Кварц завершающей теллуридной ассоциации образован при температуре 140–165°C. Однако по отсутствию структуры распада гессита и штютцита температура не выше 120 ± 15 °C, что соотносится с температурами гомогенизации вторичных включений продуктивных ассоциаций.

Глава 7. Изотопно-геохронологические и изотопно-геохимические исследования гранодиоритов Биранджинского массива и метасоматитов

7.1. Изотопно-геохронологические исследования гранодиоритов Биранджинского массива и метасоматитов

Формирование крупных промышленных месторождений золота, меди, вольфрама, олова в Сихотэ-Алине и сопредельных территориях связано с обстановкой трансформной континентальной окраины в альб-сеноманское время 110–95 млн лет назад (Ханчук и др., 2019). Несмотря на то, что месторождение Кутын является важным сырьевым объектом ресурсной базы Хабаровского края, попытки оценить его возраст изотопно-геохронологическими методами ранее не предпринимались.

Для определения возраста Биранджинского массива из биотит-роговообманковых гранодиоритов (обр. К-348) был выделен циркон, а также биотит и калиевый полевой шпат. Для определения возраста рудной минерализации из карбонат-серицит-кварцевого с сульфидной вкрапленностью метасоматизированного гранодиорита (обр. К-558/5, рудная зона Джуаты, содержание Au 4,8 г/т) были выделены альбитизированный калиевый полевой шпат с низким содержанием рубидия (125 г/т Rb) и серицит (Азарян и др., 2022б).

U-Pb возраст циркона из гранодиоритов II фазы Биранджинского массива был определен на вторично-ионном масс-спектрометре SHRIMP II (ЦИС ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) по методике (Williams, 1998). Rb-Sr и Sm-Nd изотопные исследования проводились в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (Санкт-Петербург). Выделение Rb, Sr, Sm и Nd из пород и минералов для изотопных исследований проводилось согласно методике (Саватенков и др., 2004). Изотопный состав Nd и Sr определялся на многоколлекторном твердофазном масс-спектрометре Triton TI. Определение концентраций Rb, Sr, Sm и Nd и отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ проводились методом изотопного разбавления. Воспроизводимость определения концентраций Rb, Sr, Sm и Nd, вычисленная на основании многократных анализов стандарта BCR-1, соответствует $\pm 0,5\%$. Величина холостого опыта составляла: 0,05 нг для Rb, 0,2 нг для Sr, 0,3 нг для Sm, 0,5 нг для Nd. В период измерений, среднее значение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в стандарте SRM-987 соответствовало $0,710241 \pm 15$ (2σ , 10 измерений), а величина $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в стандарте JNdi-1 – $0,512098 \pm 8$ (2σ , 12 измерений). Погрешность измерения отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составляла $\pm 0,007\%$ (2σ), $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ – $\pm 1\%$ (2σ). При расчете возраста использовано значение $\lambda^{87}\text{Rb} = 1,3972 \times 10^{-11} \text{ год}^{-1}$ (Villa et al., 2015). Расчёт проведен в программе Isoplot R.

Циркон в породе ассоциирует с породообразующими минералами, а также с торитом. Минеральные включения не обнаружены. Циркон гранодиоритов представляет собой бесцветные или слабоокрашенные призматические, реже игольчатые идиоморфные кристаллы размером 120–250 мкм, в большинстве своем отвечающие морфотипу G1 (Pupin, 1980). Коэффициент удлинения меняется от 2 до 7. Примесь Hf варьирует от 0,7 до 1,5 масс.%, составляя в среднем 1,1 масс.%. На CL-изображениях зерен циркона наблюдается тонкая ритмичная, реже грубая магматическая зональность, иногда секториальность, в некоторых цирконах присутствует древнее ядро (Рис. 7.1).

Методом U-Pb датирования циркона (SHRIMP, ВСЕГЕИ) установлен возраст гранодиоритов Биранджинского массива. По идиоморфным кристаллам циркона и зонам, обрастающим древние ядра (Рис. 7.1), получен конкордантный возраст (по 9 точкам) $90,7 \pm 1,7$ млн лет (поздний мел) (СКВО 0,26) (Рис. 7.2, Табл. 7.1) (Азарян и др., 2022б). Полученный возраст немного древнее возрастов, определенных ранее К-Ar методом по породам ульбанского комплекса, к которому относится и Биранджинский массив (70–84 млн лет) (Забродин и др., 2007).

Одно зерно циркона с тонкой ритмичной зональностью имеет возраст $335,9 \pm 4,6$ млн лет (ранний карбон) (Азарян и др., 2022б). Вероятно, это зерно является захваченным из вмещающих пород, что согласуется с возрастом детритового циркона из алевролитов раннеюрской соруканской свиты и из песчаников среднеюрской налдындинской свиты Ульбанского террейна (Заика и др., 2020).

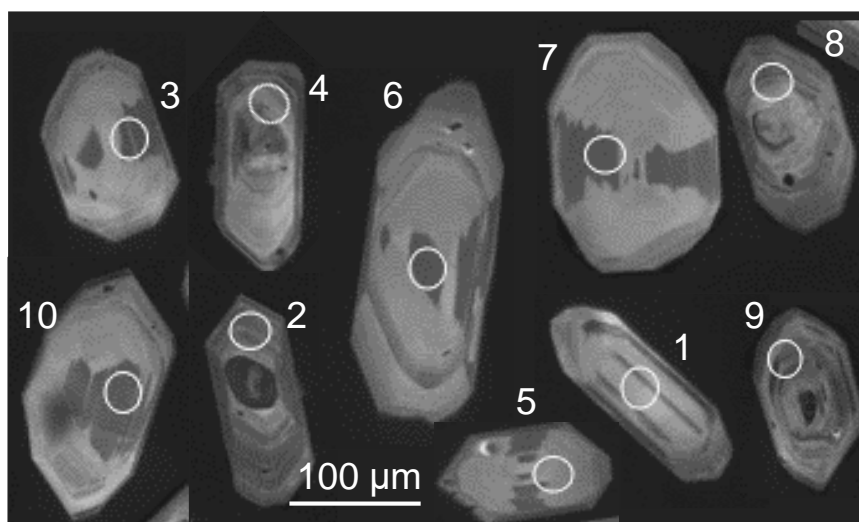


Рис.7.1. Катодоллюминесцентные изображения кристаллов циркона из гранодиоритов Биранджинского массива. Окружностями обозначены области изотопного датирования, номера точек соответствуют таковым в Табл. 7.1

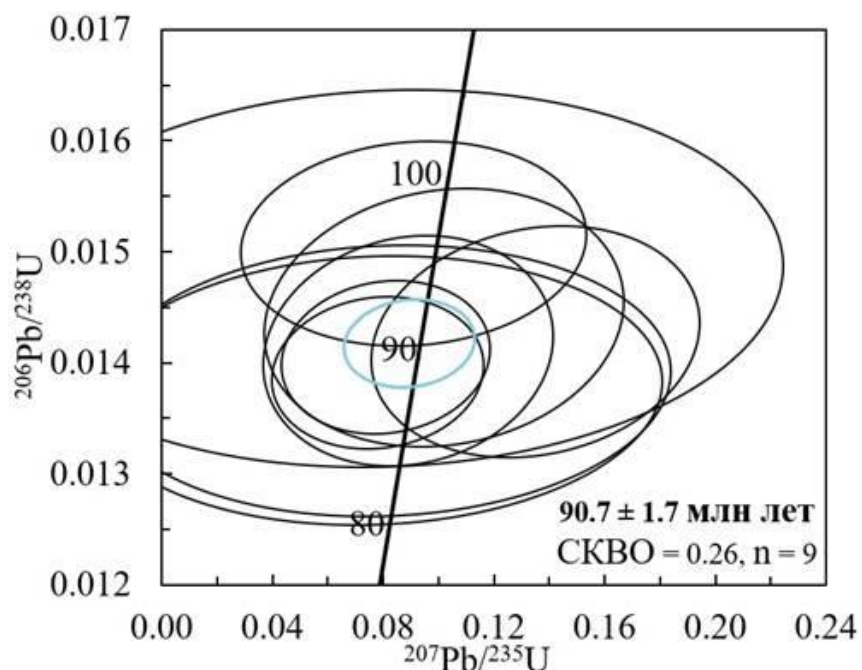


Рис. 7.2. Диаграмма с конкордией для зерен циркона из гранодиоритов Биранджинского массива в координатах $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ – $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Эллипсы – погрешность каждого анализа на уровне 1σ . Погрешности вычисленных значений возраста – 2σ

Таблица 7.1. Результаты локального U-Pb анализа циркона из гранодиорита Биранджинского массива (проба К-348)

№	Содержание				$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	Измеренные отношения				Rho	Возраст, млн лет	
	$^{206}\text{Pb}_c$, %	U, ppm	Th, ppm	$^{206}\text{Pb}^*$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$\pm 1\sigma$, %	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$	$\pm 1\sigma$, %		$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	\pm
5	4.35	102	75	1.26	0.76	0.01375	3.6	0.077	55	0,066	88.0	3.2
6	4.33	102	111	1.27	1.12	0.01384	3.6	0.081	52	0,069	88.6	3.2
8	1.62	265	156	3.21	0.61	0.01391	2.0	0.078	20	0,097	89.0	1.8
2	1.66	255	151	3.13	0.61	0.01405	2.0	0.081	19	0,106	90.0	1.8
10	1.92	102	103	1.26	1.04	0.01411	3.0	0.089	24	0,125	90.3	2.7
3	2.21	80	70	1.00	0.90	0.01419	3.0	0.135	18	0,162	90.8	2.7
7	2.37	85	94	1.08	1.14	0.01441	3.3	0.102	26	0,125	92.2	3.0
1	5.41	63	44	0.845	0.72	0.01476	4.7	0.082	71	0,067	94.4	4.4
4	2.43	156	95	2.07	0.63	0.01507	2.5	0.091	28	0,088	96.4	2.4
9	0.27	250	121	11.5	0.50	0.05349	1.4	0.387	5.2	0,268	335.9	4.6

Примечания: Pb и Pb* – нерадиоогенный и радиоогенный Pb, соответственно.

Rho – коэффициент корреляции $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ и $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

Изучение Rb-Sr системы (породно-минеральные изохроны) было выполнено для образцов неизменённого (К-348) и метасоматизированного гранодиорита (К-558/5). Проба К-348 представляет из себя гипидиоморфнозернистый биотит-роговообманковый гранодиорит (Геофизическая рудная зона). Проба К-558/5 представлена полнопроявленным березитом – карбонат-серицит-кварцевым метасоматитом с сульфидной вкрапленностью (рудная зона Джуаты).

Rb-Sr изотопные данные для породы в целом и минералов (КПШ, К-На полевой шпат и биотит) из образца К-348 образуют эрохронную зависимость, отвечающую возрасту 93 ± 1 млн лет (Рис. 7.3 а, Табл. 7.2), который хорошо согласуется с возрастом, определённым по циркону из этих же пород – $90,7 \pm 1,7$ млн лет. Отсутствие изохронной зависимости для этого образца, очевидно, связано с поздним метасоматическим воздействием на гранодиорит.

Минералы (серицит и альбитизированный калиевый полевой шпат) и валовая проба образца К-558/5 из метасоматита, развитого по гранодиориту, образуют изохронную зависимость с возрастом $79,3 \pm 0,5$ млн лет (Рис. 7.3 б, Табл. 7.2).

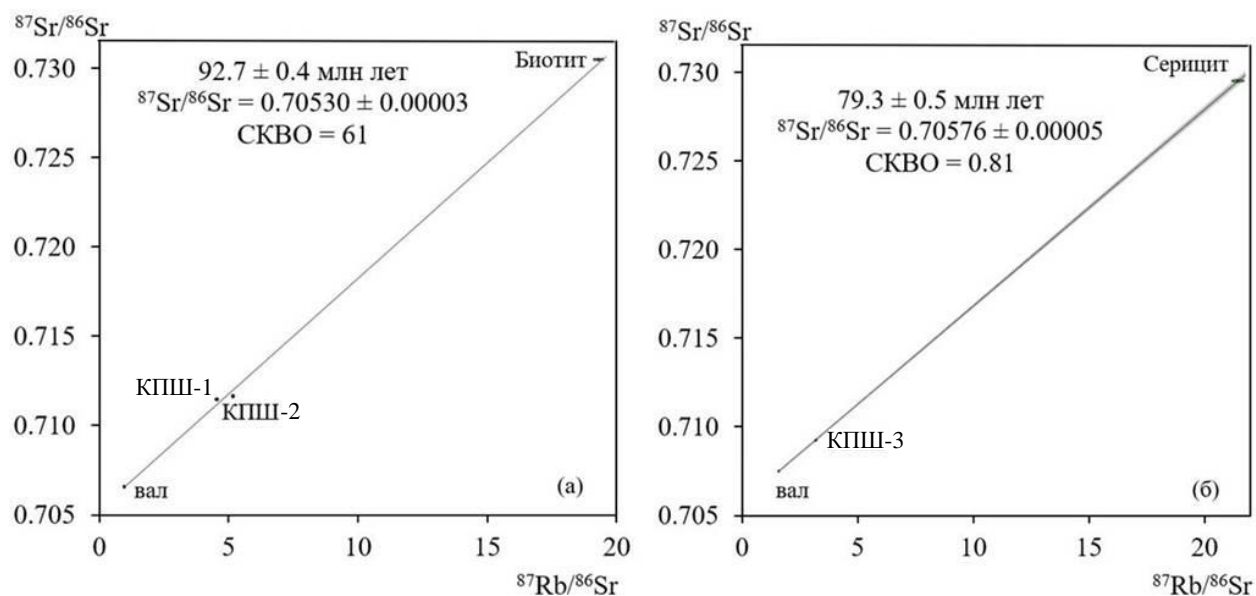


Рис. 7.3. Породно-минеральная эрохрона (а) по биотиту, КПШ и породе в целом для гранодиорита (К-348) и породно-минеральная изохрона (б) по мусковиту (серициту), КПШ и валу для карбонат-серицит-кварцевого метасоматита (К-558/5)

Таблица 7.2. Rb-Sr и Sm-Nd изотопные характеристики минералов и вала пород

Обр.		Rb, мкг/г	Sr, мкг/г	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ измерен.	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (t^*)$	
К-348	вал	100.2	287.9	1.007	0.70662	6	0.70532	
К-348	биотит	277.1	41.7	19.28	0.73046	9	-	
К-348	КПШ I	340.1	213.6	4.607	0.71153	10	-	
К-348	КПШ II	302.8	167.6	5.228	0.71171	8	-	
К-558/5	вал	240.1	216.0	3.217	0.70930	7	0.70514	
К-558/5	КПШ III	125.2	225.0	1.610	0.70756	15	-	
К-558/5	серицит	238.8	32.38	21.38	0.72950	7	-	
		Sm, мкг/г	Nd, мкг/г	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	T_{DM}
К-348	вал	4.97	50.96	0.0590	0.512515	3	-0.77	628
К-558/5	вал	4.56	48.85	0.0565	0.512524	3	-0.81	609

Примечания: К-348 – биотит-роговообманковый гранодиорит, К-558/5 – березит (Джуаты). КПШ – калиевый полевой шпат, для пробы К-348: КПШ I – калиевый полевой шпат и КПШ II – K-Na полевой шпат. * - первичные отношения для вала пород рассчитаны на возраст 91 млн. лет, согласно U-Pb возрасту циркона.

Величина $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ и первичное отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в образцах гранодиорита и метасоматита показывают близкие значения, соответственно -0,77 и 0,70514, -0,81 и 0,70532 (Табл. 7.2). Эти значения существенно отличаются от параметров деплетированной мантии. Такое различие предполагает, что расплав гранодиоритов формировался при участии вещества континентальной коры. Возможно, гранодиориты образовались при участии вмещающих осадочных толщ, имеющих древние источники сноса. На древний источник также указывают и более высокие относительно мантийных, значения первичных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Сходство первичных изотопных характеристик Sr и Nd в образцах гранодиоритов и метасоматитов может свидетельствовать об отсутствии сколь-либо значительного привноса стронция и неодима флюидом в зону рудоотложения (Азарян и др., 2022б).

Таким образом, первые данные о возрасте гранодиоритов Биранджинского массива, полученные разными изотопными методами (U-Pb по циркону и Rb-Sr по минералам и породе) находятся в хорошем согласии – 90,7 и 92,7 млн лет. Время кристаллизации пород

Биранджинского массива соответствуют второму этапу магматизма Хингано-Охотского вулcano-плутонического пояса 110–80 млн лет назад (Геодинамика..., 2006).

Возраст золотоносных кварц-серицит-карбонатных метасоматитов месторождения Кутын, определенный Rb-Sr методом, соответствует 79,3 млн лет. Выявленный временной разрыв между формированием гранодиоритов и березитов противоречит представлению о связи метасоматизирующих флюидов с Биранджинским массивом. Золоторудные системы, связанные с интрузивными комплексами, являются одновозрастными с материнским интрузивом: разница в возрасте составляет не более 2 млн лет (Hart, 2005). Так, на месторождении Дарасун в Восточном Забайкалье золоторудная минерализация в березитах почти синхронна формированию гранодиорит-порфиров, с которыми связана пространственно и парагенетически – $159,6 \pm 1,5$ и $160,5 \pm 0,4$ млн лет, соответственно (Чернышев и др., 2014).

Учитывая ограничения, связанные с использованием Rb-Sr метода для метасоматически изменённых пород в следствие подвижности Rb и Sr в этих процессах, для контроля полученных данных была предпринята попытка оценить возраст метасоматического серицита $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ геохронологические исследования методом ступенчатого прогрева проводились по методике, описанной в (Травин и др., 2009) (аналитик Д.С. Юдин, АЦКП ИГМ СО РАН, Новосибирск). Серицит для датирования был отобран из метасоматизированных гранодиоритов (рудная зона Геофизическая), содержащих рудные минералы золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации. В возрастном спектре серицита выделяется плато, состоящее из трех ступеней, составляющих 82 % выделенного ^{39}Ar , с возрастом $94,7 \pm 7,6$ млн лет (Рис.7.4). Полученная датировка с учётом погрешности близка к возрасту гранодиоритов Биранджинского массива. Существенная ошибка, вероятно, связана с низким выходом ^{39}Ar . Наблюдаемое понижение возраста в высокотемпературной части спектра возможно для тонких глинистых частиц (Villa, 1997), а также для минералов, образованных в закрытых, водоненасыщенных системах (Kelley, 2002). Анализируемый нами материал представлял из себя мелкозернистые чешуйки слюды, выделенные из метасоматизированного гранодиорита, то есть предложенные объяснения маловероятны. Завышенный возраст плато может быть объяснен некоторой потерей K при наложенном низкотемпературном процессе (Villa, 2021), однако в шлифах это не наблюдалось.

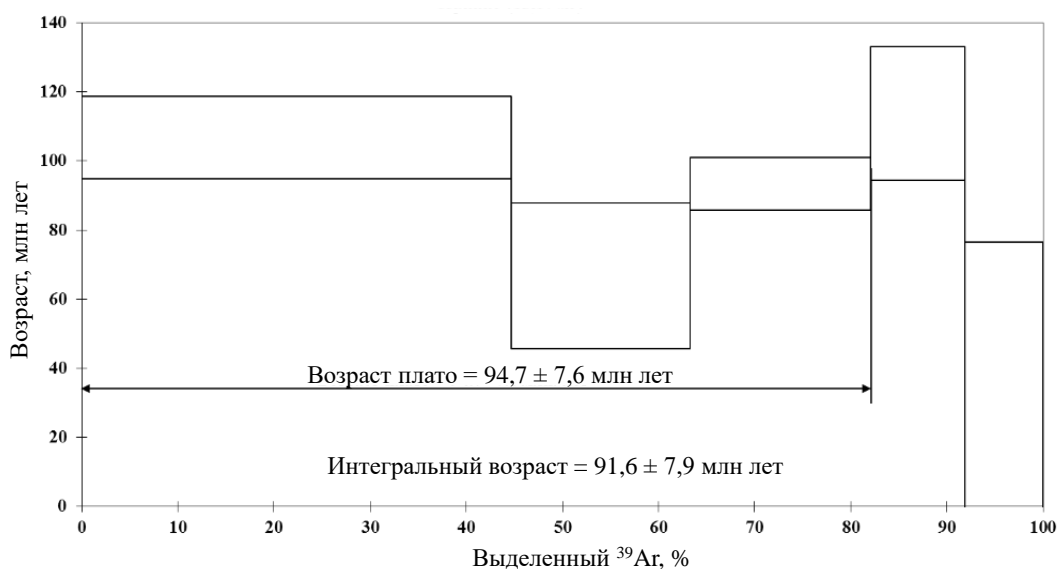


Рис.7.4. Возрастной $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -спектр для мусковита метасоматизированного гранодиорита. Ошибки измерений, приведенные на рисунках, соответствуют интервалу $\pm 1\sigma$.

К сожалению, результаты $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -датирования серицита не дают однозначного ответа о возрасте метасоматоза ввиду значительной ошибки и характера спектра. Принимая во внимание распространение секущих по отношению к гранодиоритам даек, на которые также накладываются метасоматические изменения и в которых присутствует золото-тетраэдрит-арсенопиритовая ассоциация, мы отдаем предпочтение Rb-Sr оценке возраста.

7.2. Изотопно-геохимические исследования источника вещества

7.2.1. Изотопный состав кислорода и углерода

Для оценки источника минералообразующего флюида был определен изотопный состав кислорода кварца из метасоматитов (золото-тетраэдрит-арсенопиритовая ассоциация) и прожилков (золото-пиритовая ассоциация) месторождения Кутын, а также из прожилков рудной зоны Екатерина месторождения Албазино. Также установлен изотопный состав кислорода серицита из рудоносного карбонат-серицит-кварцевый метасоматита месторождения Кутын. Монофракции минералов отбирались под биноклем, вес пробы составлял около 8 мг, размер крупинок 0,5–1,5 мм.

Изотопный состав кислорода определялся в ГИН СО РАН (аналитик В.Ф. Посохов). Измерения изотопного состава кислорода выполнялись на газовом масс-спектрометре FINNIGAN MAT 253 с использованием двойной системы напуска. Подготовка образцов для определения величин $\delta^{18}\text{O}$ проводилась с использованием метода лазерного фторирования на опции «лазерная абляция с экстракцией кислорода из силикатов» в присутствии в качестве реагента пентафторида брома по методу, описанному в статье (Sharp, 1990).

Калибровка выполнена относительно международных стандартов NBS-28 (кварц) и NBS-30 (биотит). Погрешность полученных значений величин $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ находилась на уровне $(1s) \pm 0,2 \text{ ‰}$. Углерод и кислород в карбонатах определен по методике разложения ортофосфорной кислотой с использованием опции “Gasbench” при температуре 70°C в течении 2–4 часов. Измерения проведены методом “continuous flow” в постоянном потоке гелия. Калибровка осуществлялась по стандартам NBS-18, NBS-19. Погрешность составила не более $0,2\text{‰}$.

Изотопный состав кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ кварца метасоматитов варьирует в узких пределах от 10,4 до 11,4 ‰ (Табл. 7.3), кварц из золотоносных прожилков Кутына и Албазино более обогащен тяжелым изотопом – от 13,6 до 18,0 ‰. Наблюдаемые разброс изотопного состава кислорода в прожилках может свидетельствовать о гетерогенизации флюида.

Изотопный состав кислорода в кварце месторождений Кутын и Албазино близок к кварцу золоторудных орогенных и связанных с интрузиями месторождений Дальнего Востока (Рис. 7.5). Кварц золоторудных эпитермальных месторождений, как правило, обогащен легким изотопом, $\delta^{18}\text{O}$ варьирует в области близулевых и отрицательных значений.

Таблица 7.3. Изотопный состав кислорода кварца, серицита и сосуществующего флюида месторождений Кутын и Албазино

Проба	Минерал	Ассоциация	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	T, °C	$\delta^{18}\text{O}_{\text{флюид}}$
К-349	Кварц	Au-Ttr-Apy	10,4	250–300	1,54–3,58
К-349	Серицит	Au-Ttr-Apy	4,8	-	-
К-585/5	Кварц	Au-Ttr-Apy	11,4	250–300	2,53–4,57
1511-074a	Кварц	Au-Ttr-Apy	10,8	250–300	1,88–3,92
2026-035	Кварц	Au-Py	13,6	200	2,01
0066-065	Кварц	Au-Py	17,5	200	5,89
3201-068	Кварц	Au-Py	18,0	208	6,40
Алб-779	Кварц	Прожилки Албазино	14,4	-	-

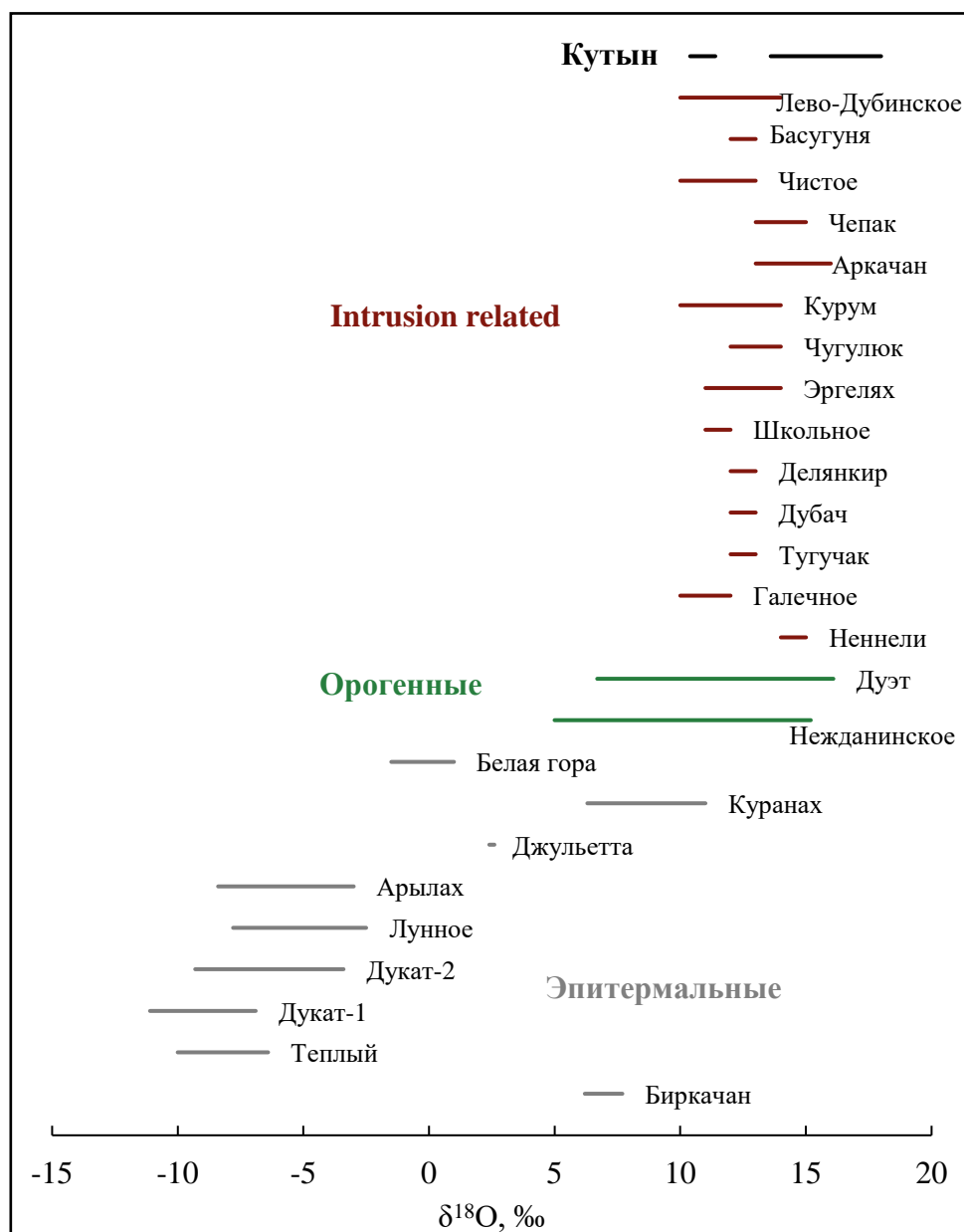


Рис.7.5. Изотопный состав кислорода кварца или калиевого полевого шпата эпитермальных, орогенных и связанных с интрузиями золоторудных месторождений Дальнего Востока (по Goryachev, Pirajno, 2014; Vikent'eva et al., 2018 с дополнениями автора)

На основе изотопного состава кварца и серицита из пробы метасоматитов с развитой Au-Tr-Apy ассоциацией оценена температура минералообразования, которая составила 250°C, что находится в согласии с результатами термобарогеохимических исследований. Расчеты проведены по уравнениям (Zheng et al., 1993a, b).

Изотопный состав кислорода в минералообразующем флюиде рассчитан согласно уравнению фракционирования в гидротермальных системах (Ohmoto, 1986), по формуле $\delta^{18}\text{O}_{\text{кварц}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{вода}} = 3,34 \cdot (10^6/T^2) - 3,31$, где T – температура в Кельвинах (Matsuhisa et al.,

1979). Для расчета были использованы значения температур, полученные по изотопному геотермометру (кварц-серицит) или по температуре гомогенизации флюидных включений.

Изотопный состав кислорода флюида в равновесии с кварцем метасоматитов для температур 250–300°C характеризуется значениями от 1,54 до 4,57 ‰ (Табл. 7.3). Изотопный состав кислорода флюида, равновесного с жильным кварцем, неоднороден: при температурах около 200°C одно значение отвечает облегченному составу (2,01 ‰), другие – утяжеленному (5,89–6,89‰). Первые значения характерны для метеорных вод, вторые – для магматогенных и метаморфогенных (Hoefs, 2015). Таким образом, изотопный состав флюида, равновесного с кварцем из прожилков, указывает на два типа минералообразующих растворов – облегченного метеорного и утяжеленного магматогенного или метаморфогенного. Состав кислорода флюида метасоматитов отражает смесь названных источников, тогда как различия изотопных составов кислорода флюида, равновесного кварцу из прожилков, может указывать на гетерогенизацию флюида в результате декомпрессии, сопровождающей процесс прожилкования и гидротермального брекчирования.

Отметим, что существенные вариации состава кислорода флюида реальны, поскольку зависят не только от использованных в расчете температур, но и опираются на значимо отличающиеся составы кислорода кварца (Goldfarb et al., 2015).

Известно, что $\delta^{18}\text{O}$ магматогенного флюида варьирует от 6 до 10 ‰, а метаморфогенного – от 5 до 25 (Hoefs, 2015). Для орогенных золоторудных месторождений интервал $\delta^{18}\text{O}$ минералообразующего флюида составляет от 4 до 15 ‰ (Ridley, Diamond, 2000; Bierlein, Crowe, 2000). $\delta^{18}\text{O}$ флюида месторождения Кутын попадает в интервал вариаций состава кислорода флюида как месторождений, связанных с интрузиями, так и орогенных месторождений Дальнего Востока (Рис. 7.6).

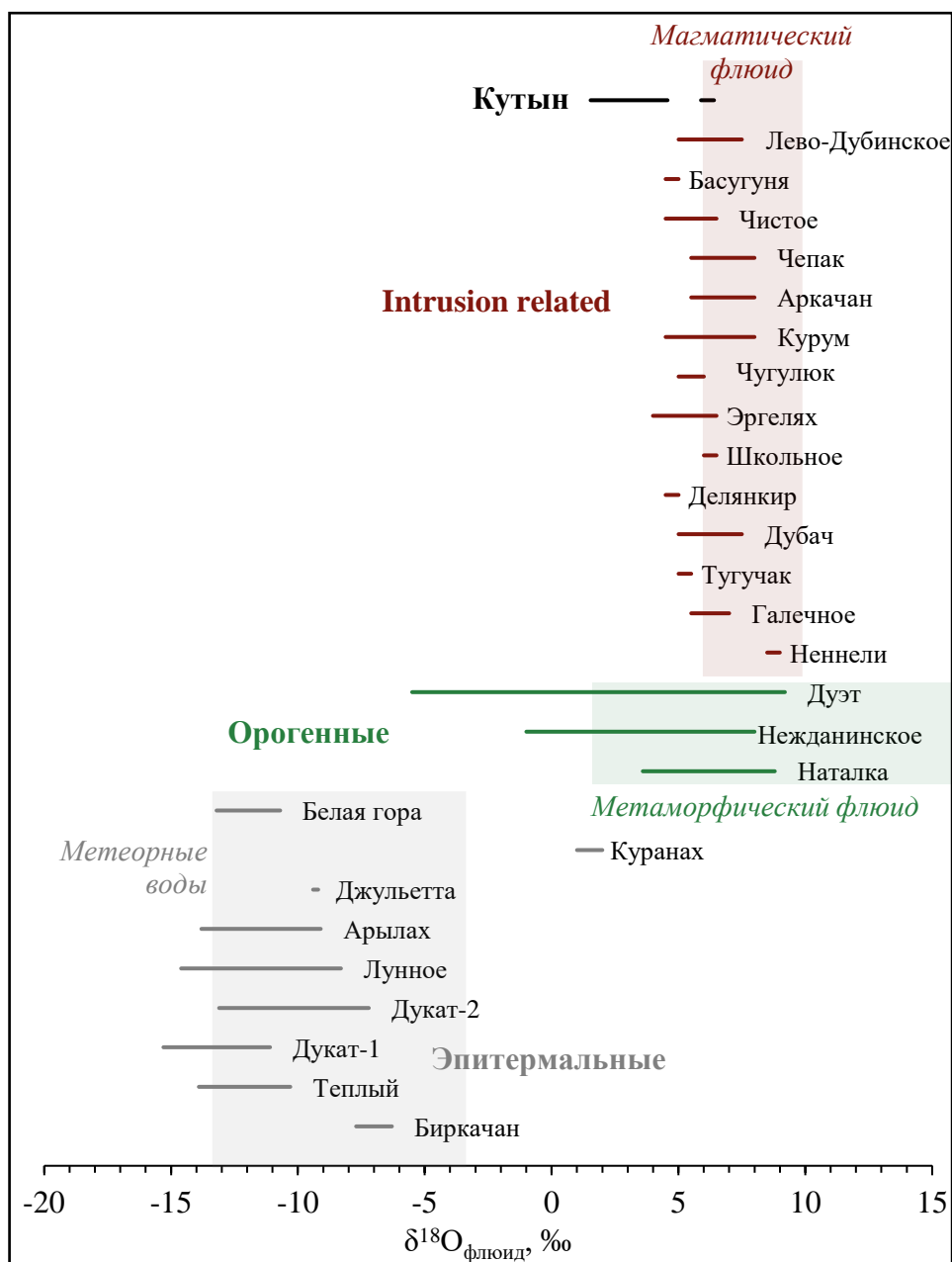


Рис. 7.6. Изотопный состав кислорода минералообразующего флюида эпитермальных, орогенных и связанных с интрузиями золоторудных месторождений Дальнего Востока (по Goryachev, Pirajno, 2014; Vikent'eva et al., 2018; Hoefs, 2015 с дополнениями автора)

Вероятно, значения $\delta^{18}\text{O}$ минералообразующего флюида месторождения Кутын отражают смешение флюидов различного происхождения – изотопно-тяжелого магматогенного и/или метаморфогенного и изотопно-легкого метеорного, что подтверждает сложную природу рудообразующих растворов, включающих в себя флюиды, отделяющиеся от магматической камеры или образующиеся при дегидратации в процессе контактового или регионального метаморфизма, а также глубинные метеорные воды (Bortnikov, 2006).

В доломите из карбонат-кварцевых прожилков месторождения Кутын изучен изотопный состав кислорода и углерода (Табл. 7.4, Рис. 7.7). Изотопный состав отвечает составу гидротермального карбоната (Hoefs, 2015), а также попадает в поле распространения карбонатов золоторудного месторождения Дарасун (от $-0,5$ до $+17,6$ $\delta^{18}\text{O}$ и от $-6,7$ до $+1,1$ $\delta^{13}\text{C}$) (Prokofiev et al., 2010).

Таблица. 7.4. Изотопный состав кислорода и углерода доломита и сосуществующего флюида месторождения Кутын

Проба	Описание	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	T, °C	$\delta^{18}\text{O}_{\text{флюид}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{флюид}}$
К-564	Прожилочек в метапесчанике	11,6	-6,1	200	1,31	-6,88
К-335-2	Прожилочек в метагранодиорите	14,7	-4,6	200	4,41	-5,38

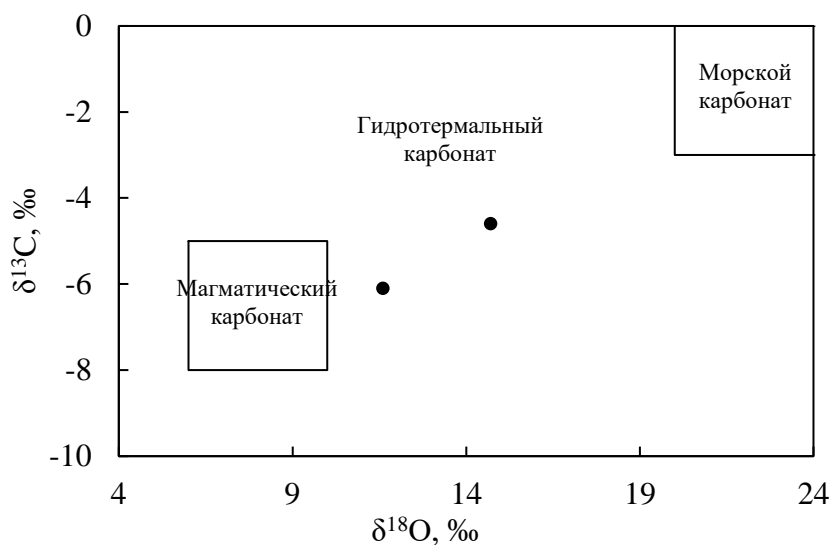


Рис. 7.7. Изотопный состав кислорода и углерода в жильных карбонатах месторождения Кутын (поля – по Valley, 1986)

Изотопные составы кислорода и углерода в минералообразующем флюиде рассчитаны согласно уравнениям фракционирования в гидротермальных системах по формулам (Zheng, 1999; Ohmoto, Rye, 1979):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{доломит}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{вода}} = 4,06 \cdot (10^6/T^2) - 4,65 \cdot (10^3/T) + 1,71;$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{доломит}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8,914 \cdot (10^8/T^3) + 8,737 \cdot (10^6/T^2) - 18,11 \cdot (10^3/T) + 8,44,$$

где T – температура в Кельвинах. В расчете использованы средние температуры гомогенизации флюидных включений в кварце жильной золото-пиритовой ассоциации.

Изотопные составы кислорода флюида, оцененные по кварцу и доломиту, хорошо согласуются между собой.

Значения $\delta^{13}\text{C}_{\text{флюид}}$ отвечают составу мантийного и магматического углерода, попадая в интервал $-7...-2\text{‰}$ и $-6...-2\text{‰}$, соответственно (Jia, Kerrich, 2000). С другой стороны, они также попадают в интервал изотопного состава углерода карбонатов из орогенных золоторудных месторождений – от -11 до 2‰ (McCuaig and Kerrich, 1998). Незначительные вариации могут говорить об однородности минералообразующего флюида, а также свидетельствовать в пользу флюидо-доминантного минералообразования на жильной стадии, когда влияние вмещающих пород невелико (Goldfarb, Groves, 2015).

7.2.2. Изотопный состав серы

Для оценки источника рудного вещества был определен изотопный состав серы сульфидов (пирит и арсенопирит) из продуктивных ассоциаций (Au-Ttr-Apy и Au-Py) месторождения Кутын, а также из рудоносных прожилков Албазино.

Анализ проведен методом газовой изотопной масс-спектрометрии с двойным напуском на масс-спектрометре Delta V Advantage (АЦКП ИГМ СО РАН, Новосибирск, аналитик В.Н. Реутский).

Изотопный состав серы сульфидов приведен ниже (Табл. 7.5).

Таблица 7.5. Изотопный состав серы сульфидов и сосуществующего флюида месторождений Кутын и Албазино

Проба	Месторождение, рудная зона	Минерал	Ассоциация	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	T, °C	$\delta^{34}\text{S}_{\text{флюид}}$ ‰
К-348-2	Кутын, Геофизическая	Пирит	Au-Ttr-Apy	-1,4	250–300	-2,9...-2,6
К-348-1	Кутын, Геофизическая	Арсенопирит	Au-Ttr-Apy	-0,4	250–300	-1,9...-1,6
К-558/5	Кутын, Джуаты	Пирит	Au-Ttr-Apy	-0,2	250–300	-1,7...-1,4
0947-033	Кутын, Седловинная	Пирит	Au-Py	1,4	200	-0,4
Алб-12	Албазино, Екатерина	Пирит	- (прожилки)	-0,2	-	-

Значения $\delta^{34}\text{S}$ варьируют от $-1,4$ до $+1,4$ и попадают в интервал серы магматического источника – от -5 до 5‰ (Ohmoto, 1986). С другой стороны, полученные составы также

попадают в интервал вариаций $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов орогенных месторождений – от $-3...+9$ ‰ (Ridley, Diamond, 2000). Изотопный состав серы сульфидов золоторудных месторождений Дальнего Востока различного генезиса существенно варьирует (Рис. 7.8). Узкий интервал значений изотопного состава серы сульфидов может свидетельствовать о едином гомогенном источнике рудного вещества.

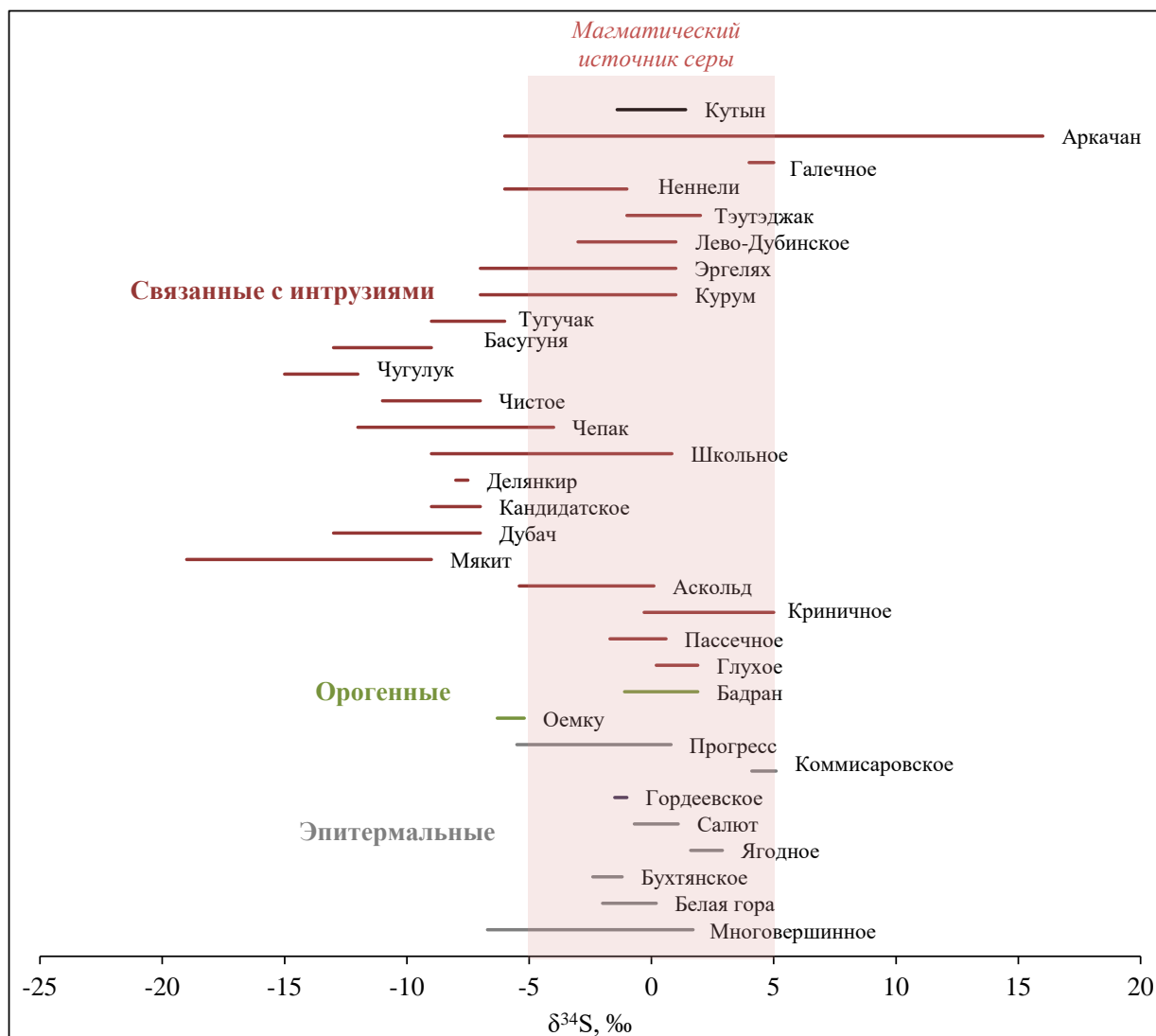


Рис. 7.8. Изотопный состав серы сульфидов эпитермальных, орогенных и связанных с интрузиями золоторудных месторождений Дальнего Востока (по Vikent'eva et al., 2018; Ishihara et al., 1996; Волков и др., 2011; Фридовский и др., 2022; Goryachev, Pirajno, 2014 с дополнениями автора)

Изотопный состав серы в равновесном флюиде рассчитан по уравнению (Ohmoto, Rye, 1979): $\delta^{34}\text{S}_{\text{пирит}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = 0,4 \cdot (10^6/T^2)$, где T – температура в Кельвинах. Эта же формула использована для флюида, равновесного с арсенопиритом (Clayton, Spiro, 2000;

Бортников и др., 2010). В расчете использованы средние температуры гомогенизации флюидных включений в кварце, а также результаты изотопного кварц-мусковитового геотермометра. Изотопный состав серы флюида, равновесного с сульфидами золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации, для 250–300°C попадает в интервал -2,9...-1,4 ‰. $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ флюида, равновесного с жильной Au-Py ассоциацией, при 200 °C составляет -0,4 ‰ (Табл. 7.5).

7.2.3. Pb-Pb изотопия

Для оценки источника металла на месторождении Кутын был определен изотопный состав Pb в сульфидах (пирит и арсенопирит) золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации в двух пробах.

Изотопный анализ Pb и U выполнялся на многоколлекторном масс-спектрометре Triton TI в ИГГД РАН в режиме одновременной регистрации ионных токов исследуемых элементов с погрешностью внутри опыта 0,01% (2 σ). Выделение U и Pb из образцов проводилось по стандартной методике (Manhes et al., 1984). Поправка изотопных отношений Pb на фракционирование проводилась по методике (Мельников, 2005). Погрешности (2 σ) измерения изотопных отношений, определенные по серии параллельных анализов стандарта породы BCR-1, не превышают 0,03%, 0,03% и 0,05% для $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, соответственно. Аналитик Саватенков В.М.

Результаты анализов приведены ниже (Табл. 7.6).

Таблица 7.6. Изотопный состав Pb в пирите и арсенопирите месторождения Кутын

Образец	C Pb, ppm	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	T	μ	k
К-348(1) Ау	232,33	18,090	15,503	38,171	203	8,92	3,94
К-348(2) Py	242,33	18,139	15,524	38,224	210	8,98	3,94
К-558/5(3) Py	80,49	18,114	15,516	38,210	212	8,95	3,95

Примечание: расчет согласно двустадийной модели (Stacey, Kramers, 1975)

Изотопные характеристики Pb в сульфидах из исследуемых образцов не проявляют значимых вариаций и каких-либо закономерных отличий между двумя образцами. Вместе с тем, изотопные составы Pb в изученных сульфидах на двух диаграммах образуют тренд (Рис. 7.9, тренд представлен рыжей стрелкой), отражающий участие двух источников в формировании сульфидной минерализации месторождения. Положение точек исследуемых сульфидов относительно состава деплетированной мантии, а также направление

вышеуказанных трендов указывает на несущественную роль мантийного компонента в формировании изотопных характеристик Pb в исследуемых сульфидов, как это имеет место в большинстве месторождений континентальной окраины. Согласно направлению тренда, изотопный состав Pb в месторождении Кутын формировался, с одной стороны, при участии верхнекорового вещества, представленного молодыми осадками, а с другой стороны, продуктами размыва древнего кристаллического фундамента. На участие вещества древнего фундамента указывает смещение точек сульфидов месторождения Кутын влево относительно двустадийной геохроны в область древних модельных возрастов. Это обусловлено тем, что породы древних кристаллических фундаментов, как правило, претерпевают преобразование в условиях метаморфизма высокотемпературных фаций. Такое преобразование сопровождается выносом U с другими мобильными элементами из метаморфизованных пород в верхние горизонты континентальной коры, что приводит к «замедлению» изотопной эволюции Pb в этих породах. Таким образом, породы древних кристаллических фундаментов часто характеризуются менее радиогенным составом Pb, по сравнению с более молодыми ювенильными образованиями. На древнюю природу источника рудного вещества в месторождении Кутын также указывают и изотопные характеристики Nd в рудовмещающих породах, отвечающие Sm-Nd модельному возрасту, существенно более древнему относительно возраста месторождения. Вероятным источником этого компонента могут рассматриваться породы Охотского раннеархейского комплекса, расположенного юго-западнее Кутынского месторождения. Аналогично, смещение изотопных характеристик Pb в галенитах из месторождений Верхояно-Колымской складчатой системы в область «примитивных» свинцов может быть обусловлено участием продуктов размыва древних пород Омолонского массива (Ростовский, 2005).

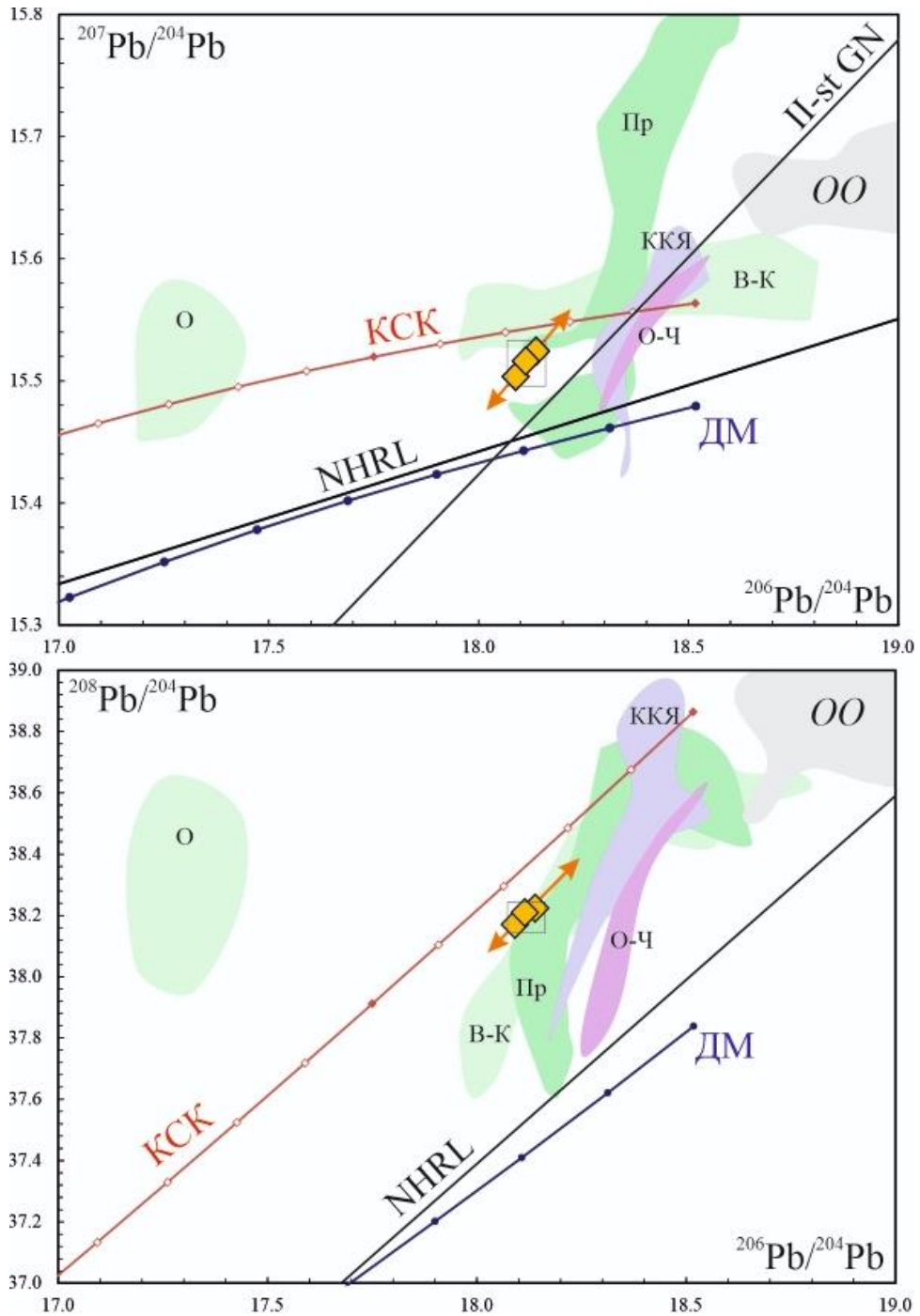


Рис. 7.9. Положение сульфидов месторождения Кутын на Pb-Pb диаграммах с полями изотопного состава Pb в галенитах месторождений Востока Азии (по Ростовскому, 2005)

Условные обозначения: NHRL – North Hemisphere Reference Line, линия, аппроксимирующая состав базальтов MORB с деплетированными параметрами и отражающая современный изотопный состав Pb в верхней мантии. ДМ – линия эволюции изотопного состава Pb в верхней мантии согласно модели (Kramers, Tolstikhin, 1997). КСК – линия эволюции изотопного состава Pb в континентальной коре Сибирского кратона согласно (Ларин и др., 2021). Отрезки между узлами на модельных трендах отвечают интервалу в 100 млн лет. ОО – изотопный состав Pb океанических осадках согласно (Plank, Langmuir, 1998). II-st GN – геохрона на момент времени 100 млн. лет согласно двухстадийной модели (Stacey, Kramers, 1975). Поля изотопного состава Pb в галенитах рудных месторождений Востока Азии согласно (Ростовский, 2005): Пр – Приморье (Ханкайский массив и Сихотэ-Алинская складчатая система, Восточно-Сихотэ-Алинский вулканоплутонический пояс); О-Ч – Охотско-Чукотский вулканоплутонический пояс; ККЯ – Курильская островная дуга, Камчатка, Японская островная дуга; О – Омолонский массив; В-К – Верхояно-Колымская складчатая система. Желтые квадраты – сульфиды месторождения Кутын.

Безусловно, высказанные предположения носят сугубо гипотетический характер и требуют дальнейшего обоснования, поскольку полученные данные об изотопных характеристиках Pb в сульфидах месторождения Кутын являются первыми для данного региона и для более конкретной и достоверной интерпретации требуют дополнительных изотопных исследований, касающихся как рудных образований, так и вмещающих пород.

Отметим, что изотопный состав свинца сульфидов орогенных, эпипермальных и связанных с интрузиями месторождений демонстрируют различные значения в зависимости от принадлежности к золоторудным поясам, без связи с генетическим типом месторождения (Чернышев, Шпикерман, 2001; Goryachev, Pirajno, 2014). Изотопный состав свинцов золоторудных месторождений, расположенных в пределах восточной части Монголо-Охотского орогенного пояса, характеризуется существенным вкладом мантийного компонента, что резко отличает их от месторождения Кутын. Изотопный состав свинца месторождения Кутын близок к составам месторождений континентальной окраины (Goryachev, Pirajno, 2014).

Глава 8. К вопросу о генезисе месторождения Кутын

Изучение минералогии, петрологии, геохимии месторождения Кутын даёт информацию, позволяющую подойти к решению вопроса о его генезисе. При этом внимание сосредоточено на решении следующих проблем: характер связи метасоматоза с предполагаемыми рудоносными гранодиоритами, этапность рудообразования, физико-химические условия на различных стадиях минералообразования, состав и источник минералообразующих флюидов и рудного вещества.

8.1. Возрастные соотношения рудоносных метасоматитов и гранодиоритов Биранджинского массива

Первые данные о возрасте гранодиоритов Биранджинского массива, полученные разными изотопными методами, находятся в хорошем согласии – $90,7 \pm 1,7$ (U-Pb, по циркону, SHRIMP) и $92,7 \pm 0,4$ млн лет (Rb-Sr эрохрона), что может свидетельствовать о достаточно быстром остывании и кристаллизации интрузива. Время кристаллизации пород Биранджинского массива соответствуют второму этапу магматизма Хингано-Охотского вулcano-плутонического пояса 110–80 млн лет назад (Геодинамика..., 2006). Близкие возраста (около 92 млн лет) установлены для гранитоидов Амурского террейна Сихотэ-Алиня (Jahn et al., 2015), что подтверждает наличие магматизма этого возраста. В регионе также известны золоторудные месторождения близкого возраста (Рис. 8.1).

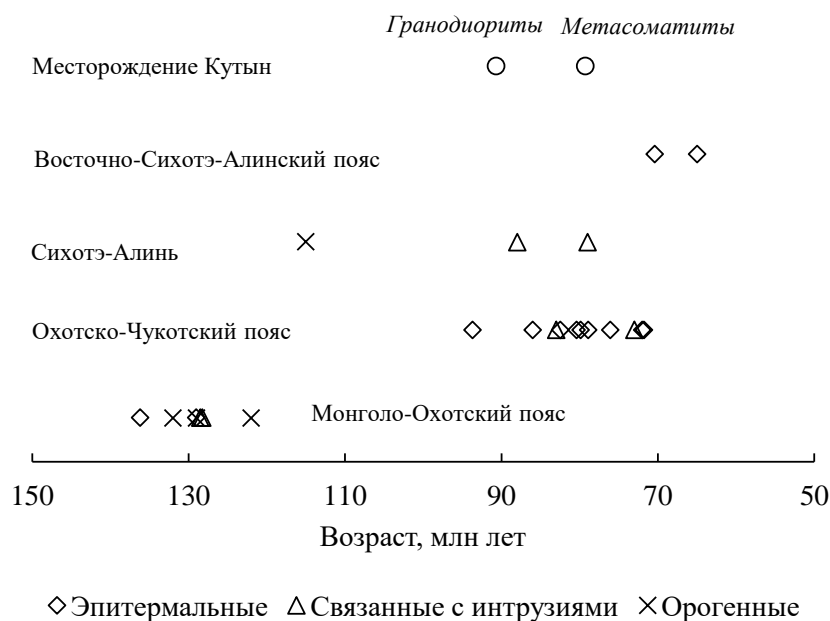


Рис. 8.1. Возраст золоторудных месторождений Дальнего Востока
(по Goryachev, Pirajno, 2014 с добавлениями автора)

Возраст золотоносных кварц-серицит-карбонатных метасоматитов месторождения Кутын, определенный Rb-Sr методом, соответствует 79,3 млн лет. Учитывая ограничения, связанные с использованием Rb-Sr метода для метасоматически изменённых пород в следствие подвижности Rb и Sr в этих процессах, нами для контроля полученных данных был выполнен анализ серицита из метасоматитов $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -методом ступенчатого прогрева. К сожалению, здесь выделилось кондиционное плато со значениями интегрального возраста с очень высокой погрешностью $91,6 \pm 7,9$ млн лет при исключительно неровном ступенчатом спектре, что не даёт однозначного ответа о возрасте метасоматоза. Принимая во внимание возможность воздействия поздних термальных импульсов на серицит, которые могли привести к потере радиогенного стронция и, как следствие, полученное «омолаживание» возраста метасоматоза, мы, тем не менее, отдаём предпочтение Rb-Sr оценке возраста.

Выявленный таким образом временной разрыв между формированием гранодиоритов и березитов противоречит представлению о связи метасоматизирующих флюидов с гранодиоритами второй фазы Биранджинского массива (Азарян и др., 2022б). Как правило, золоторудные системы, связанные с интрузивными комплексами, считаются одновозрастными с материнским интрузивом при разнице в возрасте не более 2 млн лет (Hart, 2005). В результате для интерпретации временного разрыва можно предположить два сценария. Учитывая сложный эволюционный ряд пород массива: от габбродиоритов до гранитов, можно предположить сложный, полихронный характер проявления метасоматического процесса, допускающий многообразие минеральных парагенезисов в метасоматитах, приводящий к образованию нескольких генераций серицита, используемых в геохронологических исследованиях.

С другой стороны, указанный временной разрыв может явиться следствием аллометасоматической природы золотого оруденения, согласно которой рудоносные флюиды продуцируются иным интрузивным источником. Такое представление находится в согласии с полистадийным проявлением метасоматического процесса в этом массиве – этапу золоторудного карбонат-кварц-серицитового метасоматоза предшествует интенсивный процесс ранней хлоритизации – $230\text{--}280^\circ\text{C}$, в то время как рудоносный этап отвечает более высокотемпературному процессу – до 370°C . Возможно, на изучаемом объекте недооценена роль дайкового комплекса, представленного позднемеловыми андезитами, дацитами и риолитами. Так, генезис расположенного поблизости месторождения Албазино связывают с глубокоэродированной палеокальдерной вулканоструктурой (Трушин, Кириллов, 2018).

Кроме того, следует принять во внимание, что в Сихотэ-Алинской провинции Тихоокеанского золотоносного пояса известны месторождения, в истории которых рудообразующий процесс оторван от магматического этапа. Например, возраст гранитоидов, вмещающих золоторудное месторождение Криничное (Окраинско-Сергеевский комплекс Самаркинского террейна), оценен в 104 ± 1 млн лет (Rb-Sr метод), тогда как возраст оруденения равен $84,2 \pm 2,1$ млн лет (K-Ar-метод, (Sayadyan, 2004)). На золоторудном месторождении Малиновское (Журавлевско-Амурский террейн) возраст рудовмещающих монцо-габбро-диоритов составляет $105,3 \pm 1,0$ млн лет (U-Pb метод, циркон, (Сахно и др., 2013)), а возраст рудной минерализации отвечает интервалу 100–90 млн лет (Re-Os метод, (Доброшевский, Горячев, 2021)).

8.2. Геохимия метасоматического процесса

Как было показано выше, минералообразование связано с процессами березитизации. Однако наиболее ранним процессом является хлоритизация, которая проявляется в замещении биотита и роговой обманки хлоритом. Как известно, этот низкотемпературный аутометасоматический процесс часто завершает формирование интрузивов.

Результат изучения петрографии пород показывает, что золото связано с ассоциацией карбонат-серицит-кварцевых метасоматитов. Этот процесс начинается с серицитизации плагиоклаза. При этом следует учитывать, что плагиоклаз гранодиоритов отвечает сороковому номеру, значит при его замещении возникает весьма значительный ресурс Ca. Эта составляющая реализуется в виде карбоната ряда доломит-анкерит. Присутствие Fe-Mg-карбоната говорит о том, что образование карбоната обусловлено не только ресурсом Ca, но и Fe и Mg, высвобождающимися при замещении биотита и роговой обманки серицитом. То есть, очевидно, одновременно с этим процессом происходит серицитизация темноцветных минералов – биотита, роговой обманки, а также хлорита. Замещение этих минералов слюдой высвобождает большое количество Mg, Fe, Ti, которые реализуются на месте в виде карбонатов, а также пирита и рутила.

Кремнезем, вынесенный из пород при метасоматозе, отлагался в жилах. В пирите золото-пиритовой ассоциации прожилков наблюдаются пойкиловключения минералов более ранних ассоциаций метасоматического этапа, что указывает на последовательное формирование сначала метасоматитов, а потом жил.

8.3. Физико-химические условия рудоотложения

На основании анализа состава минералов рудоносных метасоматитов, их морфологии, характера взаимоотношений, а также примесного состава пирита (до 6,9 мас. % As) и арсенопирита (до 2,8 мас. % Sb и до 5,4 мас. % Te) – сквозных минералов на месторождении Кутын выделяются четыре последовательные рудные ассоциации гидротермально-метасоматического этапа: пирит-арсенопиритовая, золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, золото-пиритовая, теллуридная. Гипергенный этап заключается в развитии гётит-арсенатной ассоциации с образованием субмикронных включений самородного золота при окислении золотосодержащих пирита и арсенопирита.

Полученные данные по минеральным (хлоритовый и штюцит-гесситовый термометры, фенгитовый и актинолитовый барометры) и изотопным (кварц-мусковитовый) геотермобарометрам и термобарогеохимическим исследованиям флюидных включений в кварце позволили оценить PT-параметры минералообразования для разных этапов. Так, формирование золоторудной золото-тетраэдрит-арсенопиритовой ассоциации в метасоматитах месторождения Кутын происходило из Ca-Mg-Na-K хлоридных растворов со среднетемпературными (240–370°C) параметрами с солёностью от 9,21 до 1,74 мас. % экв. NaCl. Давление соответствует 1,6 кбар. Золото-пиритовая жильная ассоциация образуется при 190–220°C из растворов того же состава и с понижением солёности (от 8,14 до 0,71 мас. % экв. NaCl). В составе газовой фазы флюидов присутствует преимущественно CO₂ (95–97 мол. %). Теллуридная ассоциация формировалась при 140–165°C и давлении порядка 0,9 кбар из Ca-Na-хлоридных флюидов низкой солёности (от 1,2 до 3,0 мас. % экв. NaCl) с газовой составляющей CO₂ (от 0 до 85 мол. %), CH₄ (от 0 до 100 мол.%) и N₂ (до 89 мол.%)

Основные параметры приведены в Таблице 8.1.

Таблица 8.1. Физико-химические параметры формирования минеральных ассоциаций

Ассоциация	Минералы	Au, ‰	Состав солей	Конц., мас. % экв. NaCl	Газ	T, °C	P, кбар	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Qu}}$ / $\delta^{18}\text{O}_{\text{фл}}$	$\delta^{34}\text{S}$ / $\delta^{34}\text{S}_{\text{фл}}$
Дорудн.	Py-д, Chl	-	-	-	-	213-278 (Chl)	-	-	-
Ару-Ру	Ару, Ру; Ро, Сру, Sph...	-	-	-	-	-	<1,7 (Act)	-	-
Ау-Ттр-Ару	Ару, Ттр, Ау; Ру, Sph, Brn, Gn, Stb	650–780	CaCl ₂ -NaCl- MgCl ₂ -KCl NaCl	1,74-9,21	CO ₂ ± CH ₄ (3%)	240-370 (ТромФВ) 360 (ТГА ФВ) 250 (O Qu-Ms)	1,6 (Fen)	10,4-11,4 / 1,54-4,57	-1,4...- 0,2 / - 2,9...-1,4
Ау-Ру	Ру, Ау	730–770	CaCl ₂ -NaCl- MgCl ₂ -KCl NaCl	0,71-5,71	CO ₂ +CH ₄ (до 5%)	193-220 (ТромФВ) 208 (ТГА ФВ)	-	13,6 – 18,0 / 2,01-6,40	1,4 / -0,4
Те	Hs, St, Col, Ттр	-	CaCl ₂ -NaCl	1,23-2,90	CO ₂ , 89%N ₂ +11%CH ₄	140-165 (ТромФВ) 120±15 (Hs-St)	0,9	-	-
Ght-Ars	Goe, Ars, Au	998	-	-	-	-	-	-	-

Примечания: ТГА – термогравиметрический анализ, Chl – хлоритовый геотермометр, Fen – фенгитовый геобарометр, Act – актинолитовый геобарометр, Hs-St – гессит-штюцитовый геотермометр.

8.4. Источники рудного вещества и рудообразующих растворов

Результаты изучения флюидных включений и изотопного состава кислорода свидетельствуют о едином эволюционировавшем флюиде от метасоматической до жильной стадии минералообразования.

Широкий интервал значений изотопного состава кислорода $+10,4...+18,0$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$ в кварце из золотоносных метасоматитов и кварцевых прожилков свидетельствует о смешении флюидов различного происхождения – изотопно тяжёлого магматогенного и изотопно лёгкого метеорного.

В составе минералообразующего водно-солевого флюида преобладают хлориды Na, а также Ca и Mg. Систематическое уменьшение солёности (от 9,21 до 0,71 мас. % экв. NaCl) и температуры растворов, особенности изотопного состава кислорода кварца метасоматитов и жил указывают на два типа минералообразующих растворов – изотопно облегченного низкотемпературного слабосоленого метеорного и изотопно утяжеленного высокотемпературного концентрированного магматогенного или метаморфогенного. При формировании метасоматитов два названных источника флюида смешиваются между собой, а на этапе образования прожилков и гидротермального брекчирования рудообразующие флюиды гетерогенны. Об этом также свидетельствуют составы газовой фазы включений в кварце: в метасоматитах отмечается CO_2 , для кварца жил характерны разные составы газа включений: от чистого CO_2 до существенно метанистого и азотистого.

Узкий интервал изотопного состава серы – $-1,4...1,4$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах указывает на её магматический источник и свидетельствует о едином гомогенном источнике рудного вещества.

Окисление первичных золотосодержащих сульфидов (арсенопирит, пирит) приводит к концентрации рассеянного в них золота в виде собственной фазы высокопробного самородного золота. Преобладание среди окисленных As-содержащих фаз смеси Ca-Fe-арсената и As-содержащего окси-гидроксида железа и подчиненное количество скородита среди гипергенных минералов мышьяка указывают на повышенные значения pH во время окисления (Vink, 1996, Paktunc et al., 2015).

Подводя итог сказанному, отметим, что несмотря на то, что туронский магматизм, вероятно, не является рудопродуцирующим, магматогенная природа оруденения на месторождении Кутын не вызывает сомнения. Такое представление подтверждается целым рядом факторов, в том числе устойчивостью и многообразием минерального состава, распространением турмалина в рудах, ассоциацией золота с As, Sb, Te, сменой минеральных парагенезисов в процессе метасоматоза, углекислотно-водным составом гидротермального флюида, изотопным составом серы и кислорода.

Впервые оценённый для данной территории изотопный состав Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 18,139 – 18,090, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15,524 – 15,503) указывает на формирование пород месторождения Кутын при участии молодых осадков верхнекорового источника и продуктов размыва древнего кристаллического фундамента. На древнюю природу источника рудного вещества в Кутынском месторождении также указывают и изотопные характеристики Nd в рудовмещающих породах, отвечающие Sm-Nd модельному возрасту – 609–628 млн лет, существенно более древнему относительно возраста месторождения (Азарян и др., 2022б). Вероятным источником этого компонента могут рассматриваться породы Охотского раннеархейского комплекса, расположенного юго-западнее Кутынского месторождения.

Заключение

Золотоносные метасоматиты месторождения Кутын пространственно приурочены к зоне эндо-экзоконтакта гранодиоритов Биранджинского массива, развиваются по гранодиоритам и вмещающим песчаникам и представлены серицит-карбонат-кварцевыми метасоматитами березитовой формации. Преобразование пород связано с углекислотно-калиевым метасоматозом, проявленным в значительном привносе углекислоты и калия, выносе натрия и алюминия, перераспределении кальция, магния и железа и отложении кремнезема в жилах.

Минеральный состав метасоматитов и рудоносных жил является следствием замещения порообразующих минералов гранодиоритов и песчаников – плагиоклаза, биотита, амфибола – и образованием на их основе метасоматической ассоциации минералов, состоящей из кварца, серицита, карбоната доломит-анкеритового ряда, пирита.

На основе изучения морфологии и состава порообразующих и рудных минералов и их взаимоотношений на месторождении Кутын были выделены четыре парагенетические ассоциации: пирит-арсенопиритовая, золото-тетраэдрит-арсенопиритовая, золото-пиритовая и теллуридная. Характер выделения и взаимоотношения минералов позволяют выделить здесь две стадии минералообразования – метасоматическую и жильную, соответствующие гидротермально-метасоматическому этапу. В зоне окисления развита гётит-арсенатная ассоциация гипергенного этапа.

Наиболее распространенными рудными минералами месторождения Кутын являются пирит и арсенопирит, причем состав последнего существенно меняется, характерны примеси Sb и Te. Самородное золото характеризуется пробностью 650–780 ‰, реже – 810–890 ‰. Основной объем золота связан с золотоносными пиритом и арсенопиритом. При окислении золотосодержащих сульфидов высвобождающееся золото образует субмикронные выделения высокопробного золота во вторичных минералах. Другие минеральные формы благородных металлов представлены Ag-содержащим тетраэдритом, акантитом, теллуридами: гесситом, петцитом, штютцитом. Помимо перечисленных выше теллуридов Au и Ag, в рудах присутствуют алтаит, теллурантимон, колорадоит. Эволюция благороднометальной минерализации на месторождении Кутын контролируется снижением температуры и вариациями фугитивности серы и теллура.

Формирование золоторудного оруденения происходило на фоне снижения температуры от среднетемпературных условий золото-тетраэдрит-арсенопиритовой (240–370°C) ассоциации к низкотемпературным жильной золото-пиритовой (190–220 °C) из Ca-Mg-Na-K хлоридных растворов со снижением солености от 9,21 до 0,71 мас. % экв. NaCl.

Теллуридная ассоциация формировалась при 140–165°C из Ca-Na-хлоридных флюидов низкой солености (от 1,2 до 3,0 мас. % экв. NaCl). Давление минералообразования оценивается интервалом 0,9–1,6 кбар.

Изотопно-геохронологическими методами (U-Pb, Rb-Sr) установлен возраст формирования гранодиоритов Биранджинского массива – 90,7±1,7 (U-Pb, по циркону, SHRIMP) и 92,7±0,4 млн лет (Rb-Sr эрохрона), в то время как рудоносные кварц-серицит-карбонатные метасоматиты образованы позже – 79,3±0,5 млн лет (Rb-Sr изохрона), что позволяет предполагать аллометасоматическую природу золотого оруденения месторождения Кутын.

Узкий интервал изотопного состава серы – -1,4...1,4 $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах указывает на её магматический источник и свидетельствует о едином гомогенном источнике рудного вещества. Широкий интервал значений изотопного состава кислорода +10,4...+18,0 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ в кварце из золотоносных метасоматитов и кварцевых прожилков свидетельствует о смешении флюидов различного происхождения – изотопно тяжёлого магматогенного и изотопно лёгкого метеорного.

Изотопный состав Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 18,139 – 18,090, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15,524 – 15,503) указывает на формирование пород месторождений Кутын при участии молодых осадков верхнекорового источника и продуктов размыва древнего кристаллического фундамента, на древнюю природу которого также указывают и изотопные характеристики Nd в рудовмещающих породах, отвечающие Sm-Nd модельному возрасту, существенно более древнему относительно возраста месторождения.

Список литературы

1. *Авченко О.В., Вах А.С., Горячев Н.А., Александров И.А., Веливецкая Т.А., Капитонов И.Н.* Генезис Березитового золотополиметаллического месторождения (на основе данных по изотопному составу свинца, кислорода и серы) // ДАН. **2013**. Т. 453. № 2. С. 185-189.
2. *Азарян А.М., Баданина Е.В., Анисимов И.С.* Минеральный состав руд золотоносных метасоматитов месторождения Кутын (Хабаровский край) // Записки РМО. **2022а**. Ч. СЛ. № 3. С. 16-36.
3. *Азарян А.М., Баданина Е.В., Саватенков В.М., Кузнецов А.Б.* Возраст и проблема генезиса золоторудного месторождения Кутын, Хабаровский край // Докл. РАН. Науки о Земле. **2022б**. Т. 597. № 2. С. 187–193.
4. *Алексеев А.С., Старостин В.И.* Новое месторождение золота в Нижнем Приамурье Чульбаткан (Хабаровский край) // Вест. Моск. ун-та. Серия 4. Геология. **2017**. № 1. С. 33–38.
5. *Арбузов С.И., Рихванов Л.П.* Геохимия радиоактивных элементов. Томск: Томский политехн. ун-т. **2009**. 315 с.
6. *Борисенко А.С.* Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. **1977**. № 8. С. 16–27.
7. *Бородаевская М.Б., Рожков И.С.* Месторождения золота // рудные месторождения СССР. М.: Недра. **1976**. Т. 3. С. 5–76.
8. *Бортников Н.С., Крамер Х., Генкин А.Д., Крапива Л.Я., Санта-Крус М.* Парагенезисы теллуридов золота и серебра в золоторудном месторождении Флоренсия (Республика Куба) // Геология руд. месторождений. **1988**. № 2. С. 49–61.
9. *Бортников Н.С., Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н., Прокофьев В.Ю., Викентьева О.В.* Майское многоэтапное прожилково-вкрапленное золото-сульфидное месторождение (Чукотка, Россия): минералогия, флюидные включения, стабильные изотопы (О и S), история и условия образования // Геология руд. месторождений. **2004**. Т. 46. № 6. С. 475–509.
10. *Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г.* Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Неждановского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия) // Геология руд. месторождений. **2007**. Т. 49. № 2. С. 99–145.
11. *Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Прокопьев А.В.* Золото-сурьмяные месторождения Сарылах и Сентачан (Саха-Якутия): пример

совмещения мезотермальных золото-кварцевых и эпитеpmальных антимонитовых руд // Геология руд. месторождений. **2010**. Т. 52. № 5. С. 381-417.

12. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Формулы минералов. Термодинамический анализ в минералогии и геохимии. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета. **1995**. 260 с.

13. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Золотарев А.А. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. СПб: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета. **2014**. 133 с.

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

15. Буханова Д.С. Первые данные о возрасте Малмыжского золото-меднопорфирового месторождения, Хабаровский край // Мат. конф. “Новое в познании процессов рудообразования”, ИГЕМ РАН, Москва. **2018**. С. 81–82.

16. Буханова Д.С., Кутырев А.В., Сидоров Е.Г., Чубаров В.М. Первая находка минералов платиновой группы в рудах Малмыжского золото-медно-порфирового месторождения, Хабаровский край, Россия // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 2. С. 12–21.

17. Бхаттачарайа С., Паниграхи М.К. Гетерогенность флюидных характеристик в районе Рамагири-Пенакачерла восточной части кратона Дарвар: связь с золоторудной минерализацией // Геология и геофизика. **2011**. Т. 52. №11. С. 1821–1834.

18. Вах А.С., Моисеенко В.Г., Степанов В.А., Авченко О.В. Березитовое золото-полиметаллическое месторождение // ДАН. **2009**. Т. 425. № 2. С. 204–207.

19. Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология руд. месторождений. **2015**. Т. 57. № 4. С. 267–298.

20. Волков А.В., Савва Н.Е., Сидоров А.А. Прокофьев В.Ю., Горячев Н.А., Вознесенский С.Д., Альшевский А.В., Чернова А.Д. Золоторудное месторождение Школьное (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. **2011**. Т. 53. № 1. С. 3–31.

21. Вольфрамовые месторождения: минералогия, геохимия, генезис. Проблемы комплексного использования. Т. 1. Ч. 2. // Под ред. В.Ф. Барабанова. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та. **1996**. 295 с.

22. Гвоздев В.И., Доброшевский К.Н., Вах А.С., Горячев Н.А., Степанов В.А., Федосеев Д.Г. Малиновское месторождение – новый тип золоторудной минерализации в Приморском крае, Россия (геология, минералогия, генезис) // Тихоокеанская геология. **2016**. Т. 35. № 1. С. 37–53.

23. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России. Ред. А.И. Ханчук. Владивосток: Дальнаука. **2006**. Кн.1. 572 с.; Кн. 2. 981 с.
24. *Голозубов В.В.* Тектоника юрских и нижнемеловых комплексов северо-западного обрамления Тихого океана. Владивосток: Дальнаука, **2006**. 231 с.
25. *Гоневчук В.Г., Семеняк Б.И., Коростелев П.Г.* Хингано-Охотский металлогенический пояс в концепции террейнов // Рудные месторождения континентальных окраин. Выпуск 1. Владивосток: Дальнаука. **2000**. С. 35–54.
26. *Гончаров В.И., Ворошин С.В., Сидоров В.А.* Наталкинское золоторудное месторождение. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. **2002**. 250 с.
27. *Горячев Н.А.* Золоторудообразующие системы орогенных поясов // Вестник СВНЦ ДВО РАН. **2006**. № 1. С. 2–16.
28. *Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Аллатов В.А., Голуб В.В.* Наталкинское золоторудное месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода и условия формирования руд (Северо-Восток России) // Геология рудных месторождений. **2008**. Т. 50. № 5. С. 414 – 444.
29. *Горячев Н.А.* Месторождения золота в истории Земли // Геология рудных месторождений. **2019**. Т. 61. № 6. С. 3–18.
30. *Гребенникова А.А., Саядян Г.Р., Шлыков С.А.* Новые данные по минералогии золоторудного месторождения Пасечное (Южный Сихотэ-Алинь, Россия) // ЗРМО. **2021**. Т. 150. № 2. С. 28–41.
31. *Дамдинов Б.Б.* Минеральные типы месторождений золота и закономерности их размещения в юго-восточной части Восточного Саяна // Геология руд. месторождений. **2019**. Т. 61. № 2. С. 23–38.
32. *Доброшевский К.Н., Горячев Н.А.* О возрасте и геодинамических факторах формирования золотого оруденения Малиновского месторождения (Сихотэ-Алиньская золотоносная провинция, Россия) // Тихоокеанская геология. **2021**. Т. 40. № 3. С. 28-40.
33. *Жариков В.А., Русинов В.Л., Маракушев А.А. и др.* Метасоматизм и метасоматические породы. М.: Научный мир. **1998**. 489 с.
34. *Забродин В.Ю., Бородин А.М., Гурьянов В.А., Зелепугин В.Н., Кисляков С.Г., Кременецкая Н.А., Махинин А.В., Фролов Ф.С., Шварев М.М.* Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1000000 (третье поколение). Серия Дальневосточная. Лист N-53 – Шантарские острова. Объяснительная записка. СПб.: ВСЕГЕИ, **2007**. 448 с.

35. *Заика В.А., Сорокин А.А.* Тектоническая природа Ульбанского террейна Монголо-Охотского складчатого пояса: результаты U-Pb и Lu-Hf-изотопных исследований детритовых цирконов // ДАН. **2020**. Т. 492. №1. С. 12–17.
36. Золоторудные месторождения России. Ред. М.М. Константинов. М.: Акварель. **2010**. 349 с.
37. *Камзолкин В.А., Иванов С.Д., Конилов А.Н.* Эмпирический фенгитовый геобарометр: обоснование, калибровка и применение // Записки РМО. **2015**. Ч. CXLIV. № 5. С. 1–14.
38. *Кемкина Р.А., Кемкин И.В.* Особенности вещественного состава руд и рудно-формационная принадлежность Албазинского золоторудного месторождения, Сихотэ-Алинская золотоносная провинция // Вестник ВГУ. Серия: геология. **2018**. № 2. С. 98–106.
39. *Кемкина Р.А., Кемкин И.В., Ханчук А.И., Иванов В.В.* Первая находка минералов редкометалльных элементов на Албазинском золоторудном месторождении // ДАН. **2018**. Т. 481. № 3. С. 300–304.
40. *Кизгай И.Н.* Условия формирования метасоматитов и оруденения эпитермальных золото-серебряных месторождений // Геология рудных месторождений. **2020**. Т. 62. № 5. С. 475–480.
41. *Кисляков С. Г., Перфильев А. М., Ловишук В. П., Рязанцев А. А.* Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Изд. 2-е. Серия Тугурская. Лист N-53-XVII (контрольный пункт связи Альский). Объяснительная записка. – СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ. **2001**. – 170 с.
42. *Ковальчук Е.В., Тагиров Б.Р., Викентьев И.В., Чареев Д.А., Тюкова Е.Э., Никольский М.С., Борисовский С.Е., Бортников Н.С.* “Невидимое” золото в синтетических и природных кристаллах арсенопирита (Воронцовское месторождение, Северный Урал) // Геология рудных месторождений. **2019**. Т. 461. № 5. С. 62–63.
43. *Ковальчук Е.В., Тюкова Е.Э., Борисовский С.Е., Викентьев И.В., Аристов В.В., Сидорова Н.В., Абрамова В.Д., Тагиров Б.Р.* “Невидимое” золото в пирите месторождений Воронцовское (Урал) и Павлик (Колыма) // В сб. “Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. Труды к 90-летию ИГЕМ РАН”. Электронный ресурс. М.: ИГЕМ РАН. **2020**. С. 144–147.
44. *Красюкова Т.О., Азарян А.М., Анисимов И.С., Васильев А.М., Баданина Е.В., Агапов И.А.* Вещественный состав руд месторождения золота Кутын // Технологическая минералогия в оценке качества минерального сырья природного и техногенного происхождения. Сборник статей по материалам докладов XIV Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: **2022**. С. 43–47.

45. *Крупская В. В., Закусин С. В.* Определение состава глинистых минералов грунтов методом рентгеновской дифрактометрии // В кн.: *Лабораторные работы по грунтоведению*. Ред. В. Т. Трофимова и В. А. Королева. Изд. 3-е, испр. и доп. М.: КДУ. **2017**. С. 120-146.
46. *Лантев Ю.В., Широносова Г.П., Новикова С.П.* Прогнозирование форм золота в сульфидах по экспериментальным и расчетным данным // *ДАН*. **2010**. Т. 432. № 3. С. 381–385.
47. *Ларин А.М., Котов А.Б., Ковач В.П., Сальникова Е.Б., Гладкочуб Д. П., Саватенков В. М., Великославинский С. Д., Скочитина Т. М., Ризванова Н. Г., Сергеева Н. А., Водовозов В. Ю.* Граниты рапакиви Кодарского комплекса (Алданский щит): возраст, источники и тектоническое положение // *Петрология*. **2021**. Т. 29. № 4. С.339-364.
48. *Лотина А.А.* Золото-висмут-теллуровая минерализация участка Болотистого (Северо-Западный Сихотэ-Алинь) // *Тихоокеанская геология*. **2011**. Т. 30. № 1. С. 97–107.
49. *Малых М.Ю.* Геолого-структурные особенности золотого оруденения месторождения Кутын / Новое в познании процессов рудообразования. Тез. докл. М.: ИГЕМ РАН, **2014**. С. 205–206.
50. *Малых М.Ю.* Минеральный состав золотоносных кварц-серицитовых метасоматитов месторождений Озерное и Кутын (Хабаровский край) золотокварцевого убогосульфидного типа // *Известия вузов. Геология и разведка*. **2015**. № 4. С. 30–34.
51. *Мартынюк М.В., Рямов С.А., Кондратьева В.А.* Объяснительная записка к минерагенической карте Хабаровского края м-ба 1:500 000. Хабаровск, **2000**. 206 с.
52. *Мельников А.В., Сорокин А.А., Пономарчук В.А., Травин А.В., Сорокин А.П.* Золото-полиметаллическое месторождение Березитовое (Восточная Сибирь): основные минералогические особенности, возраст и связь с магматизмом // *Геология и геофизика*. **2009**. Т.50. № 3. С. 258-265.
53. *Мельников Н.Н.* Погрешности метода двойного изотопного разбавления при изотопном анализе обыкновенного свинца // *Геохимия*. **2005**. № 12. С. 1333–1339.
54. *Мельников Ф.П., Прокофьев В.Ю., Шатагин Н.Н.* Термобарогеохимия. М.: Академический проект, **2008**. 222с.
55. *Моисеенко В.Г., Эйриш Л.В.* Золоторудные месторождения Востока России. Владивосток: Дальнаука, **1996**. 352 с.
56. *Наумов В.Б.* Возможности определения давления и плотности минералообразующих сред по включениям в минералах // *Использование методов термобарогеохимии при поисках и изучении рудных месторождений*. М.: Недра. **1982**. С. 85–94.

57. *Плечов П.Ю.* Методы изучения флюидных и расплавных включений. М.: Издательство КДУ. **2014.** 268 с.
58. *Плечов П.Ю., Некрылов Н.А., Бланди Д.* Сравнение одно- и двустадийной моделей формирования медно-порфировых месторождений // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. **2017.** №. 4. С. 31–38.
59. *Плотинская О.Ю.* Эпитермальное Au-Ag месторождения: современные представления // Металлогения древних и современных океанов-2022. от вещественного состава к моделям и прогнозированию месторождений. Научное издание. Миасс: ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. **2022.** 248 с.
60. *Парфенов Л.М., Попеко Л.И., Томуртогоо О.* Проблемы тектоники Монголо-Охотского складчатого пояса // Тихоокеанская геология. **1999.** Т. 18. № 5. С. 24–43.
61. *Парфенов Л.М., Берзин Н.А., Ханчук А.И., Бадарч Г., Беличенко В.Г., Булгатов А.Н., Дриль С.И., Кириллова Г.Л., Кузьмин М.И., Ноклеберг У.Дж., Прокопьев А.В., Тимофеев В.Ф., Томуртогоо О., Янь Х.* Модель формирования орогенных поясов Центральной и Северо-Восточной Азии // Тихоокеанская геология. **2003.** Т. 22. № 6. С. 7–41.
62. *Петров О.В., Ханчук А.И., Иванов В.В., Киселёв Е.А., Шатов В.В., Змиевский Ю.П., Молчанов А.В., Терехов А.В., Сергеев С.А.* U-Pb SIMS геохронология рудоносных магматических пород золото-медно-порфировых проявлений Малмыжского и Понийского рудных полей (Нижнее Приамурье) // Региональная геология и металлогения. **2020.** № 83. С. 41-56.
63. *Песков А.Ю., Кудымов А.В., Зябрев С.В., Каретников А.С., Архипов М.В., Тихомирова А.И., Диденко А.Н.* Палеомагнетизм среднеюрских осадочных пород эльгонской свиты Ульбанского террейна // Тихоокеанская геология. **2021.** Т. 40. № 3. С. 3-15.
64. *Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф.* Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов мезозойских золоторудных месторождений // Геохимия. **2020.** Т. 65. № 2. С. 123–144.
65. *Прокофьев В.Ю., Тагиров Б.Р., Бровченко В.Д., Реуков В.Л., Филимонова О.Н., Зорина Л.Д., Абрамова В.Д., Ковальчук Е.В., Межуева А.А., Николаева И.Ю., Тарнопольская М.Е., Акинфиев Н.Н., Краснов А.Н., Комаров В.Б., Бортников Н.С.* Золото в пирите: природные руды и эксперимент (на примере месторождений Дарасунского рудного поля, Восточное Забайкалье, Россия) // Геология руд. месторождений. **2022.** Т. 64. № 6. С. 634–656.
66. *Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. М.: Мир, **1987.** Т.1. Т.2.

67. *Ростовский Ф.И.* Об изотопных отношениях Рb в галенитах рудных месторождений Востока Азии // Тихоокеан. геология. **2005**. Т. 24. № 2. С. 33–45.
68. *Саватенков В.М., Морозова И.М., Левский Л.К.* Поведение изотопных систем (Sm–Nd; Rb–Sr; K–Ar; U–Pb) при щелочном метасоматозе (фениты зоны экзоконтакта щелочно-ультраосновной интрузии) // Геохимия. **2004**. № 10. С. 1027–1049.
69. *Сазонов В.Н., Коротеев В.А.* Основные золотопродуктивные и сопутствующие метсоматические формации Урала (геологическая позиция, зональность, минералогическая, химическая и тектурно-структурная трансформация эдуктов и прогностическое значение): Научное издание – Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН. **2009**. 161 с.
70. *Сахно В.Г., Степанов В.А., Гвоздев В.И., Доброшевский К.Н.* Малиновская золоторудная магматическая система Центрального Сихотэ-Алиня: геохронология, петрогеохимический состав и изотопная характеристика магматических комплексов (Приморье, Россия) // ДАН. **2013**. Т. 452. № 1. С. 1–8.
71. *Сидорова Н.В., Аристов В.В., Григорьева А.В., Сидоров А.А.* «Невидимое» золото в пирите и арсенопирите месторождения Павлик (Северо-Восток России) // Доклады РАН. Науки о Земле. **2020**. Т.495. № 1. С. 26–31.
72. *Сидорова Н.А., Волков А.В., Ковальчук Е.В., Минервина Е.А., Левицкая Л.А.* «Невидимое» золото и другие элементы-примеси в пирите и арсенопирите вкрапленных руд месторождения Кючус (Республика Саха-Якутия) // Геология рудных месторождений. **2022**. Т. 64. № 5. С. 451–461.
73. *Скублов С.Г.* Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. Санкт-Петербург: Наука, **2005**. 147 с.
74. *Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых. М.: Недра. **1974**. 620 с.
75. *Спиридонов Э.М.* Обзор минералогии золота в ведущих типах Au минерализации // Золото Кольского полуострова и сопредельных регионов. Апатиты: КНЦ РАН. **2010**. С. 143–171.
76. *Сырицо Л.Ф.* Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ. **2002**. 356 с.
77. *Тагиров Б.Р., Диков Ю.П., Булеев М.И., Ковальчук Е.В., Чареев Д.А., Кох М.А., Борисовский С.Е., Абрамова В.Д., Баранова Н.Н., Гарасько М.И., Коваленкер В.А., Бортников Н.С.* “Невидимое” золото в ковеллине (CuS): синтез и изучение методами РСМА, ЛА-ИСП-МС, РФЭС // ДАН. **2014**. Т. 459. № 1. С. 90–95.

78. *Травин А. В., Юдин Д. С., Владимиров А. Г., Хромых С. В., Волкова Н. И., Мехоношин А. С., Колотилина Т. Б.* Термохронология Чернорудской гранулитовой зоны (Ольхонский регион, Западное Прибайкалье) // *Геохимия*. **2009**. № 11. С. 1181-1199.
79. *Трушин С.И., Кириллов В.Е.* Месторождение Албазино – новый для Дальнего Востока промышленный тип золотого оруденения // *Регион. геология и металлогения*. **2018**. № 73. С. 60-67.
80. *Трушин С.И., Кириллов В.Е., Буханова Д.С., Чубаров В.М.* Минералогические особенности золотых руд Албазинского и Ульбанского рудных районов (Хабаровский край) // *Регион. геология и металлогения*. **2019**. №78. С. 91–97.
81. *Трушин С.И., Кириллов В.Е., Иванов В.В., Полин В.Ф.* Магматогенные рудоносные системы месторождений золота Ульбанского террейна (Хабаровский край, Россия) // *Разведка и охрана недр*. **2021**. №7. С. 21–35.
82. *Фридовский В.Ю., Полуфунтикова Л.И., Кудрин М.В., Горячев Н.А.* Изотопный состав серы и геохимические характеристики золотоносных сульфидов орогенного месторождения Бадран, Яно-Колымский металлогенический пояс (Северо-Восток Азии) // *Докл. РАН*. **2022**. Т. 502. № 1. С. 3–9.
83. *Ханчук А.И., Иванов В.В.* Мезо-кайнозойские геодинамические обстановки и золотое оруденение Дальнего Востока России // *Геология и геофизика*. **1999**. Т. 40. № 11. С. 1635–1645.
84. *Ханчук, А.И.* Палеогеодинамический анализ формирования рудных месторождений Дальнего Востока России // *Рудные месторождения континентальных окраин*. — Владивосток: Дальнаука, **2000**. — С. 5–34.
85. *Ханчук А.И., Гребенников А.В., Иванов В.В.* Альб-сеноманский окраинно-континентальный орогенный пояс и магматическая провинция Тихоокеанской Азии // *Тихоокеан. геология*. **2019**. Т. 38, № 3. С. 4–29.
86. *Харитонычев Г.И., Вихлянец В.В.* Государственная геологическая карта СССР а 1:200000. Серия Удская. Лист N-53-XXIX. Объяснительная записка. М., **1978**. 70с.
87. *Чернышев И.В., Шпикерман В.И.* Изотопный состав рудного свинца как отражение блокового строения центральной части Северо-Востока Азии // *ДАН*. **2001**. Т. 377. № 4. С. 530-533.
88. *Чернышев И.В., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С., Чугаев А.В., Гольцман Ю.В., Лебедев В.А., Ларионова Ю.О., Зорина Л.Д.* Возраст гранодиорит-порфиров и березитов Дарасунского золоторудного поля (Восточное Забайкалье, Россия) // *Геология рудных месторождений*. **2014**. Т. 56. № 1. С. 3-18.

89. Шевченко Б.Ф., Попеко Л.И., Диденко А.Н. Тектоника и эволюция литосферы восточной части Монголо-Охотского орогенного пояса // Геодинамика и тектонофизика. **2014**. Т. 5. №3. С. 667–682.
90. Эйрши Л.В., Сорокин А.П. Коренные источники золотоносных россыпей Дальнего Востока России, степень их эродированности // Тихоокеанская геология. **2005**. Т. 24. № 4. С. 62–75.
91. Afifi A.M., Kelly W.C., Essene. J. Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria. *Econ. Geol.* **1988**. Vol. 83. P. 377–394.
92. Barton P.B. Jr, Skinner B.J. Sulfide mineral stabilities // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.Y.: Wiley Interscience, **1979**. P. 278–403.
93. Berger B.R., Ayuso R.A., Wynn J.C., Seal R.R. Preliminary model of porphyry copper deposits // *USGS Open-File Report*. **2008**. N. 1321. 55 p.
94. Bierlein F.P., Crowe D.E. Phanerozoic orogenic lode gold deposits. *Reviews in Economic Geology*. **2000**. Vol. 13. P. 103–139.
95. Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions / *Fluid inclusions in minerals, methods and applications*. Ed. by De Vivo B, Frezzotti M.L. // *Virginia Tech, Blacksburg*, **1994**. P. 117-130.
96. Bortnikov N.S. Geochemistry and Origin of the Ore-Forming Fluids in Hydrothermal-Magmatic Systems in Tectonically Active Zones // *Geology of Ore Deposits*. **2006**. Vol. 48. N. 1. P. 1-22.
97. Bowers T.S., Helgeson G.H. Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O–CO₂–NaCl on phase relations in geologic systems. Equation of state for H₂O–CO₂–NaCl fluids at high pressures and temperatures // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1983. V. 47. P. 1247–1275.
98. Bozkaya O., Bozkaya G., Uysal I.T., Banks D.A. Illite occurrences related to volcanic-hosted hydrothermal mineralization in the biga peninsula, NW Turkey: Implications for the age and origin of fluids // *Ore Geology Reviews*. **2016**. Vol. 76. P. 35-51.
99. Burke E.A.J. Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos* **2001**. Vol. 55. P. 139–158.
100. Cabri L.J. The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products // *Mineral. Mag.* **1992**. Vol. 56. P. 289–308.
101. Cathelineau M., Nieva D. A Chlorite Solid Solution. Geothermometer the Los Azufres (Mexico) Geothermal System. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1985**. Vol. 91. P. 235–244.
102. Chryssoulis S.L., McMullen J. Mineralogical Investigation of Gold Ores. *Gold Ore Processing*. Elsevier. **2016**. P. 57–93.

103. Clayton R.E., Spiro B. Sulphur, carbon and oxygen isotope studies of early Variscan mineralisation and Pb-Sb vein deposits in the Cornubian Orefield: implications for the scale fluid movements during Variscan deformation // *Mineralium Deposita*. **2000**. Vol. 35. P. 315–331.
104. Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis S.L., Walshe J., Ewing R.C. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2014**. Vol. 140. P. 644–670.
105. Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Rovezzi M., Belogub E.V., Reukov V.L., Vikentyev I.V. The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases // *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 121. 103475.
106. Fleet M.E., Mumin A.H. Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // *Amer. Mineral.* **1997**. Vol. 82. P. 182–193.
107. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* **2012**. Vol. 112. P. 1–20.
108. Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L. J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Y.G., McMahan G., Frield J., Kerzin A.L., Gamyarin G.N. A Multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // *Econ. Geol.* **1998**. Vol. 93. P. 463–487.
109. Goldfarb R.J., Taylor R.D., Collins G.S., Goryachev N.A., Orlandini O.F. Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia // *Gondwana Research*. **2014**. Vol. 25. P. 48–102.
110. Goldfarb R.J., Groves D.I. Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. *Lithos*. **2015**. Vol. 233. P. 2–26.
111. Goldfarb R.J., Mao J.-W., Qiu K.-F., Goryachev N.A. The great Yanshanian metallogenic event of eastern Asia: Consequences from one hundred million years of plate margin geodynamics // *Gondwana Research*. **2021**. Vol. 100. P. 223–250.
112. Goryachev, N.A., Pirajno, F. Gold deposits and gold metallogeny of Far East Russia // *Ore Geol. Rev.* **2014**. Vol. 59. P. 123–151.
113. Groves D.I., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M., Hagemann S.G., Robert F. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types // *Ore Geol. Rev.* **1998**. Vol. 13. P. 7–27.
114. Groves D.I., Vielreicher R.M., Goldfarb R.J., Condie K.C. Controls on the heterogeneous distribution of mineral deposits through time // McDonald, I., Boyce, A.J., Butler, I.B., Herrington, R.J., Polya, D.A. (eds). *Mineral Deposits and Earth Evolution*. Geological Society. London: Special Publications. **2005**. 248. P. 71–101.

115. *Gvozdev V.I., Dobroshevskii K.N., Vakh A.S., Goryachev N.A., Stepanov V.A., Fedoseev D.G.* Malinovka Deposit – a new type of gold mineralization in Primorye, Russia: geology, mineralogy, and genesis // *Russian J. Pacific Geol.* **2016**. Vol. 10. N 1. P. 34–49.
116. *Hammarstrom J.M., Zen E.A.* Aluminium in hornblende: An empirical igneous geobarometer // *Am. Mineral.* **1986**. Vol. 71. P. 1297–1313.
117. *Harris N. B.W., Pearce J. A., Tindle A. G.* Geochemical characteristics of collision-zone magmatism / M. P. Coward, A. C. Ries (Eds.). *Collisions tectonics*. Geol. Soc. Spec. Pub. **1986**. Vol. 19. P. 67–81.
118. *Hart C.R.J.* Classifying, distinguishing and exploring for intrusion-related gold systems // *The Gangué, Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division.* **2005**. Vol. 87. N 1. P. 4–9.
119. *Hedenquist J. W., Arribas A., Jr., Gonzalez-Urien E.* Exploration for epithermal gold deposits. *Reviews in Economic Geology.* **2000**. Vol. 13 P. 245–277.
120. *Henry D.J., Guidotti C.V.* Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral – an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Amer Miner.* **1995**. Vol. 70. P. 1–15.
121. *Hoefs J.* Stable isotope geochemistry. Seventh edition. Berlin: Springer, **2015**. P. 389.
122. *Hollister L. S., Grissom G. C., Peters E. K., Stowell H. H., Sisson V. B.* Conformation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons // *Am. Mineral.* **1987**. Vol. 72. P. 231–239.
123. *Irber W.* The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1999**. Vol. 63. P. 489–508.
124. *Irvine T.N., Baragar W.R.A.* A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can J Earth Sci.* **1971**. Vol. 8. P. 523–548.
125. *Ishihara S., Ivanov V.V., Ratkin V.* Gold Deposits and Their $\delta^{34}\text{S}$ Ratios of the Sikhote-Alin, Russia - A Comparative Study with Those of the Sanyo Belt of Japan // *Resource Geology.* **1996**. Vol. 46. P. 267–277.
126. *Jahn B., Valui G., Kruk N., Gonevchuk V., Usuki M., Wu J.T.J.* Emplacement ages, geochemical and Sr–Nd–Hf isotopic characterization of Mesozoic to early Cenozoic granitoids of the Sikhote-Alin Orogenic Belt, Russian Far East: Crustal growth and regional tectonic evolution // *Journal of Asian Earth Sciences.* **2015**. Vol. 111. P. 872–918.

127. *Jia Y., Kerrich R.* Giant quartz vein systems in accretionary orogenic belts: the evidence for a metamorphic fluid origin from $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ studies // *Earth Planet. Sci. Lett.* **2000**. Vol. 184. P. 211–224.
128. *Johnson, M.C., Rutherford, M.J.* Experimental calibration of the aluminium in hornblende geobarometer with application to Long valley Caldera, California volcanic rocks. *Geology*. **1989**. Vol. 17. P. 837–841.
129. *Kelley S.* Excess argon in K-Ar and Ar-Ar geochronology. *Chem. Geol.* **2002**. Vol. 188. P. 1–22.
130. *Kerrich R., Fryer B.J.* Lithophile-element systematics of Archean greenstone belt Au-Ag vein deposits: implications for source processes // *Canad. J. Earth Sci.* **1988**. Vol. 25. P. 945–953.
131. *Kerrich R., Goldfarb R., Groves D, Garwin S., Jia Y.* The characteristics, origins, and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces // *Science in China (Series D)*. **2000**. Vol. 43. P. 1–68.
132. *Khanchuk A.J.* Pre-Neogene tectonics of the Sea-of-Japan region: a view from the Russian side // *Earth Science (Chikyu Kagaku)*. **2001**. Vol. 55. P. 275–291.
133. *Khanchuk A.I., Didenko A.N., Popeko L.I., Sorokin A.A., Shevchenko B.F.* Structure and Evolution of the Mongol-Okhotsk Orogenic Belt. The Central Asian Orogenic Belt. *Geology, Evolution, Tectonics, and Models*. Ed. Alfred Kröner. Stuttgart: Borntraeger Science Publishers. **2015**. P. 211–234.
134. *Krachek F.C., Ksanda C.J., Cabri L.J.* Phase relations in the silver-tellurium system. *Am. Mineral.* **1966**. Vol. 51. P. 14–28.
135. *Kramers J.D., Tolstikhin I.N.* Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. // *Chemical Geology*. **1997**. Vol. 139. P. 75–110.
136. *Kretschmar U., Scott S.D.* Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their applications. *Can. Mineral.* **1976**. Vol 14. P. 364–386.
137. *Kreuzer O.P.* Intrusion-hosted mineralization in the Charters Towers Goldfield, North Queensland: new isotopic and fluid inclusion constraints on the timing and origin of the Auriferous Veins // *Econ. Geol.* **2005**. Vol. 100. P. 1583–1603.
138. *Kübler B.* Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite // *Bulletin du Centre de Recherches de Pau-SNPA* 1968. Vol. 2. P. 385–397.
139. *Kuno H.* Differentiation of basalt magmas, in: Hess, H.H., Polder-vaart, A. (Eds.), *Basalts: The Poldervaart Treatise on Rocks of Basaltic Composition*. Interscience. **1968**. Vol. 2. P. 623–688.

140. *Landtwing M.R., Pettke T., Halter W.E., Heinrich C.A., Redmond P.B., Einaudi M.T., Kunze K.* Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry // *Earth and Planet. Sci. Lett.* **2005**. Vol. 235. N. 1. P. 229–243.
141. *Lang J.R., Baker T., Hart C.J., et al.* An exploration model for intrusion-related gold systems // *SEG Newsletter.* **2000**. № 40. P. 6–15.
142. *Lang J.R., Baker T.* Intrusion-related gold systems: the present level of understanding // *Mineralium Deposita.* **2001**. № 36. P. 4.
143. *Lee S.-G., Masuda A., Kim H.-S.* An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon // *Chem. Geol.* **1994**. Vol. 114. P. 59–67.
144. *Lindgren W.* Mineral deposits, 4th ed. New York -London: McGraw - Hill Book Company. **1933**. 930 p.
145. *Manhes G., Allegre C.J., Provost A.* U-Th-Pb systematics of the eucrite “Juvinas”. Precise age determination and evidence for exotic lead // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1984**. Vol. 48. P. 2247–2264.
146. *Massonne H. J., Schreyer W.* Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contrib. Miner. Petrol.* **1987**. Vol. 96. P. 212–224.
147. *Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., Clouton R. N.* Oxygen Isotopic Fractionation in the System Quartz-Albite-anorthite-Water // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* **1979**. V. 43. P. 1131–1140.
148. *McCuaig T.C., Kerrich, R.* P–T–t–deformation-fluid characteristics of lode gold deposits: evidence from alteration systematics // *Ore Geology Reviews.* **1998**. Vol. 12. P. 381–454.
149. *Moore D. M., Reynolds R. C. Jr.* X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press. **1997**. 378 p.
150. *Natal'in B.A.* History and modes of Mesozoic accretion in Southeastern Russia // *Island Arc.* **1993**. Vol. 2. N. 1. P. 15–34.
151. *Nokleberg W.J., Bundtzen T.K., Eremin R.A., Ratkin V.V., Dawson K.M., Shpikerman V.I., Goryachev N.A., Byalobzhesky S.G., Frolov Y.F., Khanchuk A.I., Koch R.D., Monger J.W.H., Pozdeev A.I., Rozenblum I.S., Rodionov S.M., Parfenov L.M., Scotese Ch.R., Sidorov A.A.* Metallogenesis and Tectonics of the Russian Far East, Alaska, and the Canadian Cordillera. U.S. Geological Survey Professional Paper 1626. Reston, Virginia, **2004**. 399 p.
152. *Ohmoto H., Rye R.O.* Isotopes of sulfur and carbon // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York. **1979**. P. 509–567.
153. *Ohmoto H.* Stable isotope geochemistry of ore deposits // *Review Mineralogy.* **1986**. Vol. 16. P. 491–560.

154. *Padan A., Kisch H. J., Shagam R.* Use of the lattice parameter b of dioctahedral illite/muscovite for the characterisation of P/T gradients of incipient metamorphism // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **1982**. Vol. 79. P. 85–95.
155. *Pearce J. A., Harris N. B.W., Tindle A. G.* Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // *J. of Petrology*. **1984**. Vol. 25. P. 956–983.
156. *Peccerillo A., Taylor S. R.* Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **1976**. Vol. 58 (1). P. 63–81.
157. *Paktunc D., Majzlan J., Huang A., Thibault Y., Johnson M.B., White M.A.* Synthesis, characterization, and thermodynamics of arsenates forming in the Ca-Fe(III)-As(V)-NO₃ system: Implications for the stability of Ca-Fe arsenates. *Am. Min.* **2015**. Vol. 100, N 8-9. P. 1803–1820.
158. *Plank T., Langmuir C.H.* The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chemical Geology*. **1998**. Vol. 145. P. 325–394.
159. *Pokrovski G.S., Escoda C., Blanchard M., Testemale D., Hazemann J.-L., Gouy S., Kokh M.A., Boiron M.-C., de Parseval F., Aigouy T., Menjot L., de Parseval P., Proux O., Rovezzi M., Béziat D., Salvi S., Kouzmanov K., Bartsch T., Pöttgen R., Doert T.* An Arsenic-Driven Pump for Invisible Gold in Hydrothermal Systems // *Geochem. Perspect. Lett.* **2021**. Vol. 17. P. 39–44.
160. *Prokofiev V.Y., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Vinokurov S.F., Zorina L.D., Chernova A.D., Kryazhev S.G., Krasnov A.N., Gorbacheva S.A.* The Darasun Gold Deposit, Eastern Transbaikalian Region: Chemical Composition, REE Patterns, and Stable Carbon and Oxygen Isotopes of Carbonates from Ore Vein // *Geol. Ore Depos.* **2010**. Vol. 52. P. 81–113.
161. *Pupin J. P.* Zircon and granite petrology // *Contrib. Mineral. Petrol.* **1980**. Vol. 73. P. 207–220.
162. *Ridley J.R., Dimond L.W.* Fluid Chemistry of Orogenic Lode Gold Deposits and Implication for Genetic Models // *Gold in 2000. Rev. Econ. Geol.* **2000**. Vol. 13. P. 141–162.
163. *Rietveld H. M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. **1969**. Vol. 2. N 2. P. 65–71.
164. *Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J.N., Kent A.J.R.* Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana // *Amer. Mineral.* **2006**. Vol. 91. P. 1300–1312.
165. *Sassi F. P., Scolari A.* The b_0 value of the potassic white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists // *Contrib. Mineral. Petrol.* **1974**. Vol. 45. P. 143–152.

166. *Sato K., Vrublevsky A.A., Rodionov S.M., Romanovsky N.P., Nedachi M.* Mid-Cretaceous episodic magmatism and tin mineralization in Khingan-Okhotsk volcano-plutonic belt, Far East Russia // *Res. Geol.* **2002**. Vol. 52. N 1. P. 1–14.
167. *Sayadyan G.R.* Geology, magmatism, and gold mineralization of South Primorye (The Askold strike-slip fault zone, Sergeevka terrane / A.I. Khanchuk, G.A. Gonevchuk, R. Seltman (Eds.). *Metallogeny of the Pacific Northwest (Russian Far East): Tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. Excursion Guidebook.* Vladivostok: Dalnauka Publ. House, **2004**. P. 137–146.
168. *Schmidt M.W.* Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al in hornblende barometer // *Contrib. Mineral. Petrol.* **1992**. Vol. 110. P. 304–310.
169. *Sharp Z. D.* A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **1990**. Vol. 54. N. 5. P. 1353–1357.
170. *Sillitoe R.H.* Porphyry copper systems // *Econ. Geol.* **2010**. Vol. 105. N 1. P. 3–41.
171. *Sillitoe R.H., Hedenquist J.W.* Linkages between volcanotectonic settings, ore fluid compositions, and epithermal precious metal deposits // *Society of Economic Geologists Special Publication.* **2003** Vol. 10. P. 315–343.
172. *Simon G., Huang H., Penner-Hahn J.E., Kesler S.E., Kao L.-S.* Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite // *Amer. Mineral.* **1999**. Vol. 84. P.1071–1079.
173. *Śröder J., Eberl D.D.* Illite // *Rev. Mineral.* **1984**. Vol. 13. P. 495–544.
174. *Stacey J.S., Kramers J.D.* Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. // *Earth Planet Sci Lett.* **1975**. Vol. 26. P. 207–221.
175. *Sun S.-s. and W.F.McDonough.* Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. // *Geological Society, London, Special Publications.* **1989**. Vol. 42. P. 313-345.
176. *Surour A.A., Ahmed A.A., Harbi H.M.* Yukonite-like alteration products (Ca–Fe arsenate and As-rich Fe-oxyhydroxide) formed by in situ weathering in granodiorite, Bi'r Tawilah gold prospect, Saudi Arabia. *Eur. J. Mineral.* **2013**. Vol. 25. P. 61–70.
177. *Simmons S.F., White N.C., John D.A.* Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits. *Economic Geology.* **2005**. Vol. 100 P. 485–522.
178. *Takagi T., Tsukimura K.* Genesis of oxidized- and reduced-type granites // *Econ. Geology.* **1997**. Vol. 92. P. 81–86.
179. *Tang H.-F., Liu C.-Q.* Trace element geochemistry during metamorphic dehydration: A case study from the Xingzi Group of Lushan, southeast China // *Geochem. J.* **2002**. Vol. 36. P. 545–561.

180. *Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryaev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V., Mokhov A.V.* X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // *Amer. Miner.* **2017**. Vol. 102. P. 1057–1065.
181. *Tyukova E.E., Vikentyev I.V., Kovalchuk E.V., Borisovsky S.E., Tagirov B.R.* Gold-bearing arsenian pyrite and arsenopyrite from Vorontsovka Carlin-style gold deposit in the North Ural // *German International Journal of Modern Science.* **2022**. N 25. P. 4–9.
182. *Vaughan J.P., Kyin A.* Refractory gold ores in Archean greenstones, Western Australia: mineralogy, gold paragenesis, metallurgical characterization and classification // *Mineral. Mag.* **2004**. Vol. 68. P. 255–277.
183. *Valley J.W.* Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: *Valley J.W., Taylor H.P., O’Neil J.R.* (eds) Stable isotopes in high temperature geological processes. *Rev Mineral.* **1986**. Vol. 16. P. 445–489.
184. *Vikent’eva O.V., Prokofiev Y.V., Gamyagin G.N., Gorya-chev N.A., Bortnikov N.S.* Intrusion-related gold-bismuth deposits of North-East Russia: PTX parameters and sources of hydrothermal fluids // *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 102. P. 240–25.
185. *Villa I.M.* Direct determination of ^{39}Ar recoil distance. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1997**. Vol. 61. P. 689–691.
186. *Villa I.M., De Bi`evre P., Holden N.E., Renne P.R.* IUPAC-IUGS recommendation on the half life of ^{87}Rb // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2015**. Vol. 164. P. 382–385.
187. *Villa I.M.* The in vacuo release of Ar from minerals: 1. Hydrous minerals. *Chem. Geol.* **2021**. Vol. 564. 120076.
188. *Vink B. W.* Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh–pH diagrams. *Chem. Geol.* **1996**. Vol. 130. P. 21–30.
189. *Wilkinson J.J.* Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // *Lithos.* **2001**. Vol. 55. P. 229–272.
190. *Williams D.B., Carter C.B.* Transmission electron microscopy. NY: Springer, **2009**. 760 p.
191. *Williams I.S.* U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe // *Reviews in Economic Geology.* **1998**. Vol. 7. P. 1-35.
192. *Wu J.T.-J., Wu J.* Izanagi-Pacific ridge subduction revealed by a 56 to 46 Ma magmatic gap along the northeast Asian margin // *Geology.* **2019**. Vol. 47. P. 953–957.
193. *Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1993a**. V. 57. P. 1079–1091.

194. *Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates // *Earth Planet. Sci. Lett.* **1993b**. V. 120. P. 247–263.
195. *Zheng Y.-F.* Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // *Geochemical J.* **1999**. V. 33. P. 109–126.

Приложение 1

Состав групповых проб метасоматитов по гранодиоритам по результатам ICP-MS, ICP-AES, пробирного анализа

29- 41 – Геофизическая, 42-49 – Перевальная

Анализы предоставлены АО «Полиметалл Инжиниринг», групповые пробы включали в себя изучаемые интервалы.

	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Компоненты, масс.%											
SiO ₂	55,0	50,5	54,6	55,1	58,7	58,8	57,4	59,4	49,7	54,4	57,1
TiO ₂	0,51	0,58	0,59	0,53	0,51	0,56	0,52	0,51	0,42	0,52	0,52
Al ₂ O ₃	13,4	12,3	13,4	12,0	11,8	13,8	13,8	13,2	10,8	13,0	13,2
Fe ₂ O ₃	4,57	5,37	5,03	4,52	4,71	4,95	4,50	4,54	3,97	4,47	4,62
MnO	0,09	0,11	0,11	0,09	0,12	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08
MgO	2,63	3,75	3,08	2,01	2,36	2,75	2,52	2,44	2,35	1,98	2,55
CaO	4,35	6,26	5,64	3,37	5,02	4,18	4,11	3,92	3,94	3,02	4,13
Na ₂ O	1,83	1,46	2,11	1,27	1,84	3,34	2,89	2,00	2,49	2,85	1,82
K ₂ O	4,52	3,55	3,96	3,44	3,29	3,96	4,57	3,75	3,48	3,95	4,80
P ₂ O ₅	0,12	0,15	0,17	0,13	0,12	0,15	0,12	0,12	0,09	0,06	0,13
П.п.п.	9,19	12,5	9,12	8,49	7,30	4,15	7,12	5,79	7,81	4,46	8,04
S	2,02	2,47	1,31	2,25	1,36	0,40	1,08	0,38	0,90	0,62	1,74
Сумма	98,23	99,00	99,12	93,20	97,13	97,12	98,71	96,13	86,02	89,40	98,73
Элементы, ppm											
Au	2,30	6,58	3,97	5,18	12,8	3,98	4,08	6,74	4,18	2,87	4,23
Li	14,0	30,0	24,0	22,0	38,0	36,0	23,0	26,0	29,0	25,0	16,0
Rb	170	130	140	135	133	144	171	151	144	152	170
Cs	32,8	56,5	53,5	43,7	23,1	19,7	30,0	22,5	20,4	17,8	29,5
Be	2,50	1,90	2,00	1,90	1,90	1,90	2,30	2,20	1,80	2,00	2,30
Sr	189	254	250	149	177	285	221	241	260	250	200
Ba	331	201	321	164	275	428	455	401	351	452	375
Sc	12,9	13,2	13,7	12,8	11,5	14,8	12,6	13,0	12,0	13,5	12,7
V	110	111	120	117	123	126	111	124	115	118	108
Cr	239	186	228	237	189	246	164	292	271	298	211
Co	11,5	14,4	13,0	11,6	11,2	13,3	11,3	11,6	10,7	13,2	12,2

	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Ni	27,9	26,2	28,1	26,8	23,9	31,1	24,2	61,7	26,6	31,1	27,7
Cu	11,4	47,5	36,6	55,1	165	29,8	13,5	18,5	22,3	17,9	25,2
As	3110	3390	1390	3070	3840	1470	2270	1980	2120	1150	4310
Zn	71,0	94,0	107	135	109	73,0	70,0	65,0	63,0	72,0	79,0
Ga	17,4	15,1	16,6	16,7	16,5	17,9	18,0	17,9	15,7	17,4	17,3
Y	13,0	14,6	17,9	12,5	15,1	17,2	14,0	15,4	12,6	15,3	12,1
Nb	8,70	7,70	8,00	8,40	7,50	9,70	9,30	9,70	8,50	10,1	9,00
Ta	0,92	0,76	0,78	0,75	0,71	0,89	0,92	1,05	0,85	0,96	0,93
Zr	20,6	50,0	24,3	23,5	34,3	25,3	56,6	22,9	19,3	19,1	20,9
Hf	0,92	1,53	0,98	0,97	1,27	1,01	1,87	1,05	0,87	0,92	0,99
Mo	2,23	2,36	2,74	2,14	2,51	2,89	2,79	10,8	3,01	2,97	2,30
Sn	4,20	3,70	6,30	3,50	5,70	2,70	3,30	4,40	12,2	3,50	5,50
Tl	0,94	0,95	0,87	0,90	0,72	0,71	0,96	0,73	0,74	0,77	0,89
Pb	20,5	33,0	56,8	54,6	60,5	19,4	21,7	22,0	21,1	22,0	28,9
U	2,80	2,70	2,90	2,80	3,10	3,40	3,50	4,20	3,30	3,00	2,90
Th	12,9	10,0	12,0	10,8	11,0	13,8	13,3	12,2	11,4	11,9	11,9
La	22,4	15,6	19,4	18,0	19,8	21,4	21,0	22,3	19,4	22,1	20,7
Ce	48,6	36,2	45,1	42,3	44,3	48,0	47,6	49,4	43,2	49,3	45,6
Tb	0,40	0,42	0,51	0,45	0,47	0,49	0,41	0,45	0,39	0,46	0,39
Yb	1,30	1,40	1,70	1,30	1,50	1,60	1,50	1,60	1,30	1,50	1,20
Lu	0,18	0,22	0,24	0,18	0,22	0,23	0,22	0,22	0,18	0,21	0,19
W	43,4	20,0	7,80	18,7	8,30	16,1	13,7	26,8	23,8	15,2	38,2
Bi	0,11	1,19	0,52	1,10	1,38	0,07	0,51	0,18	0,10	0,19	0,23
Ag	0,90	13,1	2,98	12,1	37,2	0,54	1,67	2,07	2,81	3,43	1,41
Cd	0,12	0,19	0,22	0,36	0,25	0,05	0,04	0,07	<0,01	0,08	0,11
Sb	33,1	64,0	54,3	66,7	114	14,5	24,5	16,6	20,8	14,5	35,9
Te	0,79	0,83	0,21	1,33	15,8	0,50	2,19	1,85	1,99	0,92	1,47

	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Компоненты, масс.%										
SiO ₂	59,2	57,3	54,5	56,6	45,7	60,7	59,1	56,0	59,4	54,4
TiO ₂	0,55	0,56	0,44	0,57	0,47	0,55	0,53	0,49	0,59	0,54
Al ₂ O ₃	14,0	13,9	9,95	13,2	10,9	13,1	12,6	11,3	13,9	13,7
Fe ₂ O ₃	4,75	4,87	4,33	4,82	4,64	4,68	4,56	4,59	4,80	4,69
MnO	0,08	0,08	0,14	0,10	0,12	0,08	0,08	0,11	0,08	0,08
MgO	2,68	2,37	4,25	2,55	4,93	2,72	2,50	3,81	2,13	2,08
CaO	4,55	3,64	7,41	4,18	8,65	4,52	4,08	6,16	3,63	3,63
Na ₂ O	2,87	3,38	1,27	2,35	1,69	2,36	2,64	3,01	2,02	0,23
K ₂ O	4,43	3,98	3,06	4,20	3,46	4,47	3,69	3,11	4,43	4,36
P ₂ O ₅	0,13	0,13	0,08	0,14	0,11	0,13	0,13	0,10	0,15	0,13
П.п.п.	3,80	4,41	16,2	7,10	14,6	0,07	5,92	9,27	6,62	7,67
S	0,70	0,22	1,02	0,95	1,64	1,27	0,61	0,37	0,89	1,17
Сумма	97,74	94,84	102,65	96,76	96,91	94,65	96,44	98,32	98,64	92,68
Элементы, ppm										
Au	2,92	1,67	9,96	2,74	3,48	3,84	6,04	3,08	3,21	4,76
Li	26,0	28,0	20,0	20,0	13,0	26,0	35,0	27,0	26,0	16,0
Rb	160	132	117	160	126	151	148	110	161	153
Cs	27,3	12,3	23,0	20,4	13,8	12,4	8,05	9,61	18,1	27,5
Be	2,20	1,80	1,80	2,20	1,70	2,00	1,80	1,60	2,30	2,30
Sr	258	250	148	220	304	248	251	296	193	178
Ba	432	441	121	460	292	441	422	358	336	288
Sc	13,7	12,7	10,1	14,4	11,3	12,9	12,9	11,8	13,7	12,4
V	110	112	143	127	111	157	135	114	148	117
Cr	238	242	221	200	157	193	171	160	201	264
Co	12,4	10,7	8,90	12,7	10,1	11,5	11,5	10,8	12,1	10,9
Ni	28,6	25,4	23,6	26,4	21,7	25,3	24,0	24,0	26,2	26,6
Cu	23,8	10,1	228	26,1	46,4	46,0	73,3	74,5	87,2	14,4
As	2240	997	4090	1910	2940	3020	1800	1130	1920	2910
Zn	72,0	72,0	82,0	86,0	85,0	78,0	97,0	86,0	87,0	62,0
Ga	18,2	16,8	13,4	17,6	14,0	15,8	16,1	14,1	16,7	16,8

	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Y	14,7	16,1	12,9	18,0	14,8	16,3	16,7	14,6	15,9	11,3
Nb	9,30	8,60	6,90	10,3	7,50	9,10	8,80	7,40	9,70	8,60
Ta	0,89	0,86	0,63	1,04	0,71	0,82	0,77	0,65	0,97	0,85
Zr	21,9	21,8	23,2	36,8	22,9	34,2	26,4	22,1	39,2	15,2
Hf	0,96	0,91	0,89	1,38	0,98	1,29	1,01	0,83	1,49	0,75
Mo	2,92	2,00	5,56	2,94	1,95	2,83	2,87	3,21	2,52	3,22
Sn	8,20	6,20	22,7	6,40	5,10	3,30	4,30	6,80	4,20	3,60
Tl	0,77	0,65	0,99	1,11	0,93	0,88	0,84	0,64	1,09	0,87
Pb	23,8	26,4	35,3	31,1	40,4	28,1	33,2	37,0	25,0	21,0
U	3,90	3,10	2,50	3,40	2,30	2,90	3,00	2,60	3,50	3,20
Th	13,1	12,5	9,50	13,3	9,70	11,7	11,4	10,1	13,2	12,3
La	23,9	22,9	16,3	23,2	18,0	21,0	20,5	18,8	22,2	20,0
Ce	52,3	50,0	36,7	51,2	41,5	47,5	46,7	42,3	50,0	44,9
Tb	0,44	0,47	0,36	0,52	0,43	0,47	0,47	0,43	0,50	0,37
Yb	1,40	1,60	1,20	1,70	1,40	1,60	1,50	1,40	1,60	1,20
Lu	0,21	0,23	0,18	0,26	0,20	0,22	0,23	0,20	0,24	0,17
W	22,7	8,30	73,7	108	2510	39,2	20,9	20,4	46,9	32,4
Bi	0,20	0,13	2,26	0,23	3,64	0,65	0,40	1,64	0,57	0,28
Ag	0,90	0,24	69,4	2,12	12,9	4,19	21,5	11,3	8,67	0,98
Cd	0,08	0,06	0,81	0,16	0,79	0,31	0,35	0,59	0,46	0,08
Sb	20,1	9,99	161	26,4	48,2	33,4	60,9	67,6	38,1	26,1
Te	1,45	0,38	14,5	3,20	4,89	2,86	4,78	1,63	3,07	1,18

Приложение 2

Состав групповых технологических проб метасоматитов по песчаникам по результатам ICP-MS, ICP-AES, пробирного анализа

1 – 15 – Седловинная, 16-24 – Дельинская, 25-28 – Родниковая

Анализы предоставлены АО «Полиметалл Инжиниринг», групповые пробы включали в себя изучаемые интервалы.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Компоненты, масс.%											
SiO ₂	52,7	56,4	54,7	55,6	53,9	60,0	53,0	57,9	50,5	57,5	60,2
TiO ₂	0,50	0,47	0,43	0,49	0,51	0,48	0,43	0,51	0,49	0,46	0,52
Al ₂ O ₃	13,1	13,2	12,6	13,2	12,9	13,0	12,3	13,1	12,2	11,9	14,2
Fe ₂ O ₃	4,33	3,81	3,20	4,03	4,21	3,80	3,46	4,30	4,54	3,24	3,93
MnO	0,08	0,07	0,06	0,07	0,09	0,07	0,07	0,08	0,11	0,06	0,06
MgO	2,24	2,11	2,86	2,76	2,90	2,31	2,74	1,98	3,83	2,90	1,90
CaO	4,12	3,86	5,30	5,43	5,26	4,58	5,14	4,04	7,98	5,77	3,55
Na ₂ O	2,70	3,12	2,48	2,76	2,50	2,72	2,26	2,38	2,12	2,51	2,37
K ₂ O	3,68	3,60	3,28	3,20	3,58	3,33	3,23	3,38	3,06	2,81	4,02
P ₂ O ₅	0,11	0,10	0,09	0,11	0,13	0,12	0,09	0,10	0,13	0,09	0,12
П.п.п.	8,67	7,84	10,5	10,5	3,52	8,30	10,2	8,13	13,0	10,1	7,41
S	1,53	1,41	1,15	1,44	1,31	1,30	1,33	1,23	0,95	1,27	1,24
Сумма	93,76	95,99	96,65	99,59	90,81	100,01	94,25	97,13	98,91	98,61	99,52
Элементы, г/т											
Au	2,73	1,97	5,99	2,02	2,92	3,82	5,48	2,66	2,75	2,37	4,69
Li	18,0	18,0	16,0	20,0	13,0	18,0	14,0	19,0	13,0	14,0	14,0
Rb	137	123	112	112	126	124	134	120	93,9	97,6	148
Cs	14,4	14,5	16,7	10,5	14,9	11,6	20,6	14,6	13,0	11,1	17,4
Be	2,50	2,50	2,40	2,20	2,30	2,40	2,70	2,50	1,70	1,70	2,80
Sr	243	267	241	269	271	204	212	217	239	235	186
Ba	432	491	402	408	474	352	339	436	338	230	388
Sc	10,7	9,10	7,60	10,6	13,1	8,90	9,20	12,9	12,2	7,00	9,60
V	80,0	65,0	74,0	80,0	110	69,0	109	103	101	52,0	74,0
Cr	163	118	140	181	144	127	116	207	145	151	119
Co	9,30	8,00	6,80	9,70	11,6	7,90	8,50	10,3	9,80	5,90	8,10

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ni	208	21,4	20,7	28,5	27,8	22,4	24,6	27,6	26,6	18,6	21,7
Cu	38,7	19,6	18,4	34,3	30,8	23,2	34,5	25,1	21,0	16,0	17,4
As	3840	3070	6760	2150	4170	6320	6680	2570	1950	2120	7440
Zn	79,0	74,0	58,0	75,0	86,0	70,0	122	79,0	80,0	50,0	79,0
Ga	17,7	17,0	17,5	17,2	17,0	18,1	19,7	17,5	14,6	14,1	19,2
Y	15,6	13,0	13,7	14,9	16,2	14,5	14,5	15,5	14,1	12,8	14,9
Nb	7,90	7,00	6,00	6,60	6,70	6,70	6,60	7,10	5,30	5,80	8,10
Ta	1,64	0,92	0,77	0,69	0,74	0,63	0,70	0,71	0,66	0,62	0,74
Zr	52,8	27,3	16,2	19,7	39,5	42,2	41,1	33,8	28,6	16,7	37,2
Hf	1,98	0,89	0,53	0,54	1,27	1,15	1,20	1,16	0,82	0,47	1,04
Mo	38,4	2,14	3,44	3,53	2,32	1,49	1,91	1,72	1,00	1,05	1,22
Sn	2,70	2,70	2,40	2,20	2,60	4,50	12,1	7,10	3,30	5,60	3,00
Tl	0,70	0,62	0,66	0,60	0,72	0,71	0,79	0,82	0,63	0,60	0,82
Pb	19,6	18,8	16,5	22,0	20,2	17,5	34,6	20,3	13,4	15,4	17,1
U	1,70	1,50	1,40	1,40	1,60	1,70	2,60	2,00	1,40	1,70	1,90
Th	7,30	7,10	6,40	6,60	6,60	7,00	8,30	7,20	5,20	7,10	7,10
La	19,5	19,9	19,6	16,0	19,4	20,6	20,4	18,2	12,7	17,6	20,1
Ce	45,6	46,4	45,4	39,0	45,3	47,9	47,3	43,3	30,9	40,2	47,0
Tb	0,52	0,46	0,45	0,47	0,48	0,46	0,47	0,49	0,44	0,42	0,49
Yb	1,60	1,20	1,30	1,30	1,60	1,40	1,30	1,40	1,50	1,30	1,30
Lu	0,24	0,17	0,17	0,18	0,20	0,20	0,20	0,21	0,19	0,18	0,20
W	40,0	47,7	59,5	50,6	46,7	51,7	56,7	43,1	41,8	36,5	76,3
Bi	0,27	0,31	0,42	0,15	0,26	0,30	0,60	0,36	0,15	0,10	0,28
Ag	1,42	1,02	2,60	4,94	2,15	2,07	6,25	1,65	1,74	2,14	3,89
Cd	0,08	0,08	0,12	0,08	0,14	0,14	0,26	0,11	0,06	0,05	0,12
Sb	66,5	50,6	80,5	58,0	76,1	102	111	40,6	59,1	49,7	134
Te	1,99	0,45	13,3	1,85	6,03	9,31	16,7	6,06	4,05	0,81	8,34

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Компоненты, масс. %											
SiO ₂	50,2	56,5	52,7	53,4	60,6	66,8	64,4	62,7	59,3	57,3	61,6
TiO ₂	0,41	0,42	0,52	0,47	0,60	0,43	0,45	0,64	0,50	0,64	0,48
Al ₂ O ₃	10,9	11,6	12,5	12,3	13,0	13,8	12,1	14,9	11,3	13,6	13,4
Fe ₂ O ₃	4,17	3,66	4,51	4,44	5,52	3,38	5,30	4,41	4,51	5,97	3,69
MnO	0,09	0,08	0,10	0,09	0,10	0,05	0,11	0,04	0,07	0,08	0,04
MgO	4,06	2,83	3,25	2,88	3,21	0,90	1,36	1,35	2,30	1,88	1,74
CaO	8,64	6,11	6,69	6,52	2,37	1,53	2,06	2,09	3,74	3,63	3,43
Na ₂ O	1,89	2,10	2,10	2,09	2,45	3,94	2,85	2,47	1,72	1,60	2,19
K ₂ O	2,97	3,07	3,10	2,97	3,45	3,25	2,63	3,62	3,12	3,64	3,69
P ₂ O ₅	0,09	0,08	0,14	0,08	0,17	0,06	0,11	0,15	0,09	0,17	0,08
П.п.п.	13,6	10,2	11,5	10,9	5,79	2,86	5,22	5,54	8,11	7,66	6,37
S	1,28	0,93	1,45	1,31	0,44	0,39	1,84	0,96	2,07	2,74	1,13
Сумма	98,30	97,58	98,56	97,45	97,70	97,39	98,43	98,87	96,83	98,91	97,84
Элементы, ppm											
Au	4,07	3,20	3,75	4,54	3,60	1,63	3,17	3,88	11,8	5,08	2,69
Li	14,0	15,0	12,0	14,0	62,0	22,0	24,0	25,0	25,0	28,0	26,0
Rb	110	103	100	93,5	121	87,1	104	145	127	131	146
Cs	14,5	14,2	11,5	11,8	12,9	11,4	5,75	18,6	20,4	20,2	15,3
Be	2,00	1,90	1,80	1,60	2,00	1,90	1,70	2,60	2,40	2,30	2,30
Sr	256	230	255	236	221	190	154	141	121	109	136
Ba	209	408	314	303	374	549	287	299	226	385	290
Sc	7,20	8,50	9,90	10,0	14,1	6,90	7,60	11,2	10,2	14,3	9,20
V	81,0	68,0	86,0	84,0	118	56,0	60,0	90,0	80,0	111	65,0
Cr	93,0	152	130	163	207	180	181	121	175	113	129
Co	6,70	7,20	8,80	10,5	16,3	5,90	13,6	8,90	7,90	11,5	6,20
Ni	19,5	21,0	22,7	28,9	76,7	20,0	20,3	19,9	20,4	28,3	18,8
Cu	57,3	19,8	29,2	23,8	36,6	12,4	20,2	17,4	16,9	40,5	12,8
As	3320	3070	3010	3550	2020	1540	4410	2940	>10000	6430	3190
Zn	70,0	57,0	87,0	63,0	61,0	44,0	117	60,0	41,0	95,0	40,0
Ga	15,2	14,9	15,6	14,6	15,2	15,5	15,9	17,6	17,9	20,6	18,1

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Y	14,1	13,1	13,9	13,2	12,8	9,40	10,1	11,6	11,9	16,1	12,5
Nb	5,80	6,50	5,60	5,40	5,80	5,90	5,50	6,20	5,20	7,80	6,70
Ta	0,61	0,61	0,56	0,57	0,50	0,49	0,55	0,63	0,40	0,71	0,69
Zr	33,4	26,4	12,4	26,2	50,1	23,8	36,2	27,2	31,7	80,3	60,8
Hf	1,16	0,74	0,49	0,65	1,27	0,81	1,07	0,81	0,90	2,09	2,01
Mo	1,05	1,38	1,24	1,33	1,13	1,51	1,51	1,07	1,25	1,88	1,18
Sn	3,10	8,20	2,80	3,30	4,20	3,20	20,0	3,40	3,10	6,60	3,80
Tl	0,67	0,59	0,65	0,61	0,57	0,44	0,53	0,75	0,61	0,62	0,71
Pb	29,2	16,7	21,0	15,8	12,5	19,4	17,5	16,8	10,9	15,2	16,3
U	2,50	1,30	1,20	2,70	1,60	1,10	1,40	1,50	1,10	1,30	2,40
Th	8,90	6,10	5,70	5,60	5,90	6,30	6,30	6,60	5,30	6,30	8,70
La	17,5	18,4	14,9	15,1	16,7	20,5	19,6	18,2	16,0	17,9	20,4
Ce	40,4	41,6	36,0	34,7	37,7	46,0	44,0	41,8	36,1	42,3	46,9
Tb	0,43	0,41	0,46	0,42	0,43	0,35	0,42	0,46	0,44	0,57	0,46
Yb	1,40	1,20	1,40	1,20	1,20	1,00	1,00	1,10	1,10	1,70	1,60
Lu	0,19	0,18	0,19	0,18	0,18	0,13	0,16	0,17	0,15	0,24	0,21
W	57,8	47,4	39,9	46,8	24,9	19,2	11,3	56,1	42,6	28,4	30,2
Bi	0,95	0,40	0,22	0,10	0,29	0,17	0,68	0,21	0,32	0,33	0,24
Ag	62,5	0,73	2,11	1,37	0,58	0,51	0,63	2,20	2,19	2,65	0,79
Cd	0,27	0,06	0,11	0,07	0,03	0,06	0,43	0,05	0,03	0,05	0,01
Sb	74,9	56,8	81,1	95,4	21,8	14,4	33,7	31,6	69,5	46,9	25,5
Te	46,9	1,38	2,58	0,77	0,14	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	0,10	0,05

	23	24	25	26	27	28
Компоненты, масс. %						
SiO ₂	64,1	64,3	56,5	57,4	57,5	60,2
TiO ₂	0,60	0,57	0,70	0,65	0,59	0,52
Al ₂ O ₃	14,2	13,3	14,2	14,5	14,1	11,9
Fe ₂ O ₃	5,00	4,50	5,96	5,49	4,90	4,56
MnO	0,05	0,05	0,08	0,06	0,10	0,08
MgO	1,42	1,12	2,33	1,90	2,38	3,01
CaO	2,71	2,17	3,71	2,63	3,70	4,81
Na ₂ O	2,08	1,43	1,89	2,76	1,40	2,06
K ₂ O	3,80	3,16	3,58	4,40	3,95	3,37
P ₂ O ₅	0,12	0,17	0,17	0,15	0,13	0,15
П.п.п.	4,59	5,76	9,53	5,51	8,91	9,00
S	1,24	1,48	2,05	1,94	2,44	1,47
Сумма	99,91	98,01	100,70	97,39	100,10	101,13
Элементы, ppm						
Au	4,08	2,61	5,63	10,7	11,8	11,5
Li	28,0	79,0	21,0	22,0	26,0	20,0
Rb	134	119	120	149	140	146
Cs	21,6	18,1	12,6	24,7	18,1	18,3
Be	2,30	2,00	2,20	2,60	2,50	2,30
Sr	107	88,9	181	225	122	198
Ba	370	283	369	554	251	253
Sc	11,6	10,8	14,1	13,9	10,9	12,3
V	93,0	91,0	189	118	107	122
Cr	147	154	132	144	104	139
Co	14,5	8,40	11,1	12,3	10,7	11,0
Ni	24,0	22,4	25,8	30,3	25,7	23,0
Cu	25,7	45,7	38,7	104	37,3	38,9
As	3910	6610	2740	4920	3970	4340
Zn	61,0	66,0	100	71,0	73,0	69,0
Ga	18,1	18,1	18,4	21,2	20,3	15,7

	23	24	25	26	27	28
Y	13,2	10,7	15,8	15,0	14,0	13,1
Nb	6,90	6,90	5,60	8,70	8,40	8,20
Ta	0,63	1,18	0,73	0,87	0,81	0,76
Zr	57,0	30,1	9,10	13,0	33,1	39,9
Hf	1,60	1,30	0,24	0,34	1,15	1,47
Mo	1,47	1,40	1,64	15,7	1,85	7,67
Sn	4,00	15,5	4,10	17,3	23,5	8,90
Tl	0,62	0,60	0,77	1,02	0,97	0,94
Pb	15,7	14,4	15,3	20,7	29,8	20,1
U	1,50	1,50	1,10	1,60	1,80	2,90
Th	7,40	7,00	5,10	8,80	9,00	10,9
La	21,2	17,7	14,3	21,3	21,0	20,0
Ce	47,1	40,6	34,0	50,9	49,3	43,5
Tb	0,46	0,43	0,53	0,57	0,53	0,43
Yb	1,40	1,10	1,50	1,40	1,40	1,30
Lu	0,20	0,17	0,23	0,18	0,20	0,19
W	30,5	18,9	37,6	35,3	22,9	38,0
Bi	0,44	0,35	0,60	0,31	0,41	0,47
Ag	1,36	10,6	26,8	17,1	22,9	6,68
Cd	0,01	0,05	0,20	0,16	0,08	0,14
Sb	41,7	72,7	25,9	71,0	54,3	41,6
Te	0,08	0,21	18,9	17,4	17,9	3,41

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Azarian Adel Maratovna

**MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS
AND THE PROBLEMS OF THE GENESIS OF THE KUTYN GOLD DEPOSIT,
Khabarovsk Krai**

Scientific specialty 1.6.4. Mineralogy, crystallography.
geochemistry, geochemical methods of mineral prospecting.

DISSERTATION

submitted for the degree of the candidate
of geological and mineralogical sciences

Translation from Russian

Scientific supervisor:
Assoc. Prof., Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,
E.V. Badanina

Saint-Petersburg

2023

Table of contents

Introduction	138
Chapter 1. General information about gold deposits	144
1.1. Classification of gold deposits	144
1.2. Gold deposits of the studied region (Khabarovsk Krai)	146
Chapter 2. Geological structure of the Kutyn deposit area.....	149
2.1. Brief geological characteristics and history of the region's development	149
2.2. Geological structure of the Ulban terrane	151
2.3. Geological position of the Kutyn deposit	154
Chapter 3. Petrographic characteristics of granodiorites and metasomatites	161
3.1. Petrographic features of granodiorites of the Birandjinsky massif.....	161
3.2. Petrographic features of metasomatites	161
Chapter 4. Geochemical characteristics of granodiorites of the Birandjinsky massif and metasomatites	167
4.1. Geochemical features of granitoids of the Birandjinsky massif.....	167
4.2. Geochemical features of metasomatites.....	170
Chapter 5. Mineralogy of metasomatites of the Kutyn deposit.....	177
5.1 Mineral composition of rocks and metasomatites	177
5.2. Characteristics of ore minerals	182
5.3. Gold presence forms in the ores of the Kutyn deposit.....	193
5.4. Comparison of the mineral composition of the ores of the Kutyn and Albazino deposits	196
Chapter 6. Physico-chemical parameters of the formation of the Kutyn deposit.....	198
6.1. Assessment of the formation conditions of rocks and ores of the Kutyn deposit by mineral geothermometers.....	198
6.2. Pressure assessment	200
6.3. Thermobarogeochemical studies	201
6.4. Thermal studies.....	211
Chapter 7. Isotope-geochronological and isotope-geochemical studies of granodiorites of the Biranjinsky massif and metasomatites	214
7.1. Isotope-geochronological studies of granodiorites of the Birandjinsky massif and metasomatites.....	214
7.2. Isotope-geochemical studies	220
7.2.1. Isotopic composition of oxygen and carbon.....	220

7.2.2. Isotopic composition of sulfur.....	226
7.2.3. Pb-Pb isotopy	228
Chapter 8. On the genesis of the Kutyn deposit	232
8.1. Age ratios of ore-bearing metasomatites and granodiorites of the Birandjinsky massif ..	232
8.2. Geochemistry of the metasomatic process.....	234
8.3. Physico-chemical conditions of ore deposition	234
8.4. Sources of ore matter and ore-forming solutions.....	237
Conclusion	239
Reference list	241
Appendix 1	257
Appendix 2	261

Introduction

The Kutyn deposit, located in the Tuguro-Chumikansky district of the Khabarovsk krai of Russia, was discovered by geologists of the Far Eastern Territorial Geological Department in the 70s of the XX century as promising for gold mining. Since 2011, large-scale geological exploration has been carried out at the field, which confirmed its prospects (Trushin et al., 2021). At the moment, the deposit has already been put into operation by Polymetal. However, publications about this deposit are rare and relate mainly to the analysis of geological and structural features of the deposit (Malykh, 2014), the total mineral composition of ores (Malykh, 2015). In the work (Trushin et al., 2021) devoted to magmatogenic ore-bearing systems of gold deposits of the Ulban terrane, the Kutyn deposit is considered as a hypabyssal intrusive-dome magmatogenic ore-bearing system.

It is well known, deposits of tin, boron, polymetals, tungsten, and gold are widespread in the Far Eastern region. Prospects for the development of the resource base of gold in the Far East are associated with hardrock deposits. However, the degree and completeness of the study of gold deposits is not uniform. Nezhdaninskoye deposit in Yakutia (Bortnikov et al., 2007, etc.), Natalkinskoye (Goncharov et al., 2002; Goryachev et al., 2008, etc.) and Shkolnoye (Volkov et al., 2011) in the Magadan region, Malmyzhskoye in the Khabarovsk Territory (Bukhanova, Shoulders, 2017; Bukhanova, 2018; Petrov et al., 2020, etc.), Berezitovoye in the Amur region (Vakh et al., 2009; Melnikov et al., 2009; Avchenko et al., 2013, etc.), Mayskoye in Chukotka (Bortnikov et al., 2004, etc.), Malinovskoye in Primorye (Gvozdev et al., 2016; Dobroshevsky, Goryachev, 2021, etc.) and others are studied in details, while other large and medium-sized deposits under development, from a genetic point of view, have been studied fragmentally. As a rule, detailed mineralogical studies have been carried out on such objects (for example, on Albazinskoye – Kemkin, Kemkin, 2018; Kemkin et al., 2018), however, data on the formation conditions, age, and source of the metal are limited. Thus, the traditional questions of the genesis of deposits: age, the nature of the connection with magmatism, the source of fluid and metal of gold deposits, the mechanisms of their formation remain relevant scientific problems.

The relevance of the work lies in the need to study the material composition of the ores of the Kutyn deposit in order to typify mineralization and identify the dependence of the balance of mineral forms of gold on the conditions for the formation of productive mineral associations. The obtained data on the composition of ores can be used to improve the technological scheme of ore processing. The Kutyn deposit is an important object of the resource base of the Khabarovsk Krai, but despite the beginning of its development, there is still no data on the conditions of its formation.

The purpose of this study is to identify the mineralogical and geochemical features of ore-bearing metasomatites and physico-chemical conditions of ore formation of the Kutyn gold deposit.

The following research objectives were set before the study:

- studying of mineral and chemical composition of ore-bearing metasomatites;
- identification of the sequence of mineral formation;
- assessment of PT-conditions for the formation of the deposit;
- determination of the absolute age of metasomatites and potentially ore-generating granodiorites.

Protected Provisions

1. The gold-bearing metasomatites of the Kutyn deposit develop along the granodiorites of the Birandjinsky massif and the sandstones containing them, are represented by sericite-carbonate-quartz metasomatites of the berezite formation. Five ore-bearing mineral associations formed in two stages have been established. The hydrothermal-metasomatic stage includes metasomatic and vein steps, in which pyrite-arsenopyrite, gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite and telluride associations are distinguished. The supergene stage is manifested in the development of the goethite-arsenate association.

2. The formation of gold-bearing mineralization occurred with a decrease in temperature from 240–370°C for the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association to 190–220 °C for the vein gold-pyrite association from Ca-Mg-Na-K chloride solutions with a decrease in salinity from 9.21 to 0.71 wt. % NaCl equiv. The telluride association was formed at 140–165°C from Ca-Na-chloride fluids of low salinity (from 1.23 to 2.90 wt. % NaCl equiv.). The pressure of mineral formation is estimated at an interval of 0.9–1.6 kbar.

3. Variations in the oxygen isotopic composition from +10.4...+11.4 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ in quartz from metasomatites to 18.0 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ in quartz from veins are the result of mixing fluids of various origins – isotopically heavy magmatogenic and isotopically light meteoric. A narrow range of values of the isotopic composition of sulfur -1.4...1.4 ‰ $\delta^{34}\text{S}$ in sulfides indicates a single magmatogenic source of ore matter. The isotopic characteristics of Pb in the sulfides of the Kutyn deposit indicate the upper-crust nature of the source, with an insignificant role of the mantle component.

4. Isotope-geochronological studies have established that ore-bearing quartz-sericite-carbonate metasomatites – 79.3 ± 0.5 million years (Rb-Sr isochron) – were formed 10 million years later than the host granodiorites of the second phase of the Birandjinsky massif – 90.7 ± 1.7 (U-Pb, zircon, SHRIMP) and 92.7 ± 0.4 million years (Rb-Sr isochron), which allows us to assume the allometasomatic nature of the gold mineralization of the Kutyn deposit.

The factual material. As part of geological exploration and operational geotechnological mapping at the Kutyn field during 2017–2021, core material was transferred to Polymetal Engineering JSC for technological research. From the presented samples the author and colleagues selected a representative collection of ore-bearing metasomatites and ores, supplemented with unchanged

potentially ore-generating granodiorites. The work uses data on the precious metals content in individual samples, as well as the results of analyses of group samples provided by JSC Polymetal Engineering.

Methods and scope of research

1. Geological studies of 7 main ore zones located in the endo- and exocontacts of the Birandjinsky massif. The collection of samples of granodiorites and ore-bearing metasomatites consists of 197 samples taken in different ore zones in the range from 22 to 360 m (Table 1).

Table 1. Binding of selected samples

Ore zone	Rocks	Sampling interval, m	Quantity boreholes	Number of taken samples	Average content of Au, g/t
Sedlovinnaya	metasandstones	30–360	15	85	3,57
Delinskaya	metasandstones	34–150	9	1	3,62
Rodnikovaya	metasandstones, metagranodiorites	60–100	4	17	7,14
Geophysical	metagranodiorites	40–103	11	56	4,78
Perevalnaya	metagranodiorites, vein breccias	28–107	7	19	4,86
Itylskaya	metasandstones	22–47	3	5	4,82
Jyaty	metagranodiorites	23–119	5	14	10,8

2. Geochemical studies:

Petrochemical and trace element analysis (ICP-AES, ICP-MS, VSEGEI) – 15 rock samples.

3. Mineralogical research:

study of thin sections in transmitted light – 57 sections of rocks,

study of ore mineralization in reflected light – 72 polished sections,

electron microprobe analysis – 33 sections and anshlifs,

quantitative X-ray phase analysis – 15 samples,

transmission electron microscopy – 2 samples.

3. Estimation of PT-conditions:

mineral and geochemical geothermobarometers;

thermobarogeochemical studies of fluid inclusions in quartz - 19 double-sided polished quartz plates;

Raman spectroscopy of fluid inclusions in quartz – 19 quartz plates.

4. Isotope-geochemical studies:

determination of the age of the zircon of granodiorites by the U-Pb method (SHRIMP, VSEGEI) – 1 sample;

age determination by Rb-Sr method (rock-mineral isochrons) for samples of unchanged and metasomatized granodiorite (IPGG RAS) – 7 samples of rocks and minerals;

determination of the age of sericite by Ar-Ar method (IGM SB RAS) – 1 sample;

Pb-Pb isotope analysis of sulfides (IPGG RAS) – 3 samples;

isotopic analysis of O (8 samples of quartz and muscovite), S (5 samples of sulfides), C and O (2 samples of carbonates) (IGM SB RAS, GIN SB RAS).

Author's contribution consisted in the selection and description of samples, conducting mineralogical studies, interpreting the results of mineralogical, geochemical, isotope-geochemical studies, conducting thermobarogeochemical experiments and their interpretation.

Scientific novelty. The age of the granodiorites of the Biranjinsky massif has been established for the first time. New data on the mineral composition of ores, typomorphic features of sulfides were obtained, telluride mineralization was characterized. The conditions of mineral formation of productive mineral associations are determined.

Practical significance consists in characterizing the material composition of the ores of the Kutyn deposit, establishing the forms of presence of gold, clarifying the composition of ore and secondary minerals. Some of the results of mineralogical studies were used in compiling the balance of gold by the forms of presence within the framework of technological research. The obtained data on the typomorphism of sulfides, the characteristics of the ore-bearing fluid can be used in the search for similar objects in adjacent territories.

Testing of the results and publications. This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 20-35-90102 "Mineralogical and geochemical characteristics and problems of the genesis of gold mineralization of hydrothermal-metasomatic formations of the Kutyn ore node, Khabarovsk Krai".

According to the research results, two articles have been published in journals included in the citation systems Web of Science and Scopus: "Mineral composition of ores of gold-bearing metasomatites of the Kutyn deposit, Khabarovsk Territory" A.M. Azarian, E.V. Badanina, I.S. Anisimov (Proceedings of the Russian Mineralogical Society) and "Age and the problem of genesis of the Kutyn gold deposit, Khabarovsk Krai" A.M. Azarian, E.V. Badanina, Savatenkov V.M., Kuznetsov A.B. (Reports of the Russian Academy of Sciences).

The results of the work are presented in the form of reports at 8 conferences: XXXI Youth Scientific School and conference dedicated to the memory of the corresponding member of Academy of Sciences of the USSR K.O. Kratsa (IPGG RAS, St. Petersburg, 2020); Society of Economic Geologists (SEG) conference 100 (Whistler, Canada, 2021); International Geochemical Conference Goldschmidt

2021 (online); XIV Russian seminar "Technological mineralogy in assessing the quality of mineral raw materials of natural and man-made origin" (FGPU "VIMS", Moscow, 2022); Geological International Student Summit "GISS-2022" (St. Petersburg State University, St. Petersburg, 2022); XI Russian Youth Scientific and Practical School "New in the Knowledge of ore Formation Processes" (IGEM RAS, Moscow, 2022); International School of Earth Sciences named after Professor L.L. Perchuk (Petropavlovsk-Kamchatsky, 2022); VI International Scientific Conference "Geodynamics and Mineralogy of Northern Eurasia", dedicated to the 50th anniversary of the Geological Institute named after N.L. Dobretsova SB RAS, 300th Anniversary of the Russian Academy of Sciences, 100th Anniversary of the Republic of Buryatia and 10th Anniversary of Science and Technology (GIN SB RAS, Ulan-Ude, 2023).

Structure and scope of the dissertation. The work consists of an introduction, 8 chapters, a conclusion, a list of references and two appendixes. The introduction formulates the purpose and relevance of the work. The first chapter contains a brief overview of the classifications and types of gold deposits, as well as a brief description of four different deposits in the south of the Russian Far East. The second chapter is devoted to the geological structure of the region and the deposit. Chapter 3 describes the petrography of granodiorites and ore-bearing metasomatites. Chapter 4 concerns the geochemical features of rocks and metasomatites of the deposit. In the fifth chapter, the mineral composition of ores is given, paragenetic associations are highlighted. The sixth chapter is devoted to the study of the conditions of the formation of the Kutyn deposit, including thermobarogeochemical studies. The seventh chapter presents the results of estimating the age of granodiorites and metasomatites and isotopic geochemistry. In chapter 8, based on the results of the study, the genesis of the deposit is discussed.

The total scope of the dissertation with appendixes is 132 pages, including 18 tables, 58 illustrations, a list of references with 195 titles, 2 appendixes.

Acknowledgments. The author is deeply grateful to his supervisor, PhD, E.V. Badanina, for all-round help and immersion in the research. The author expresses gratitude to Polymetal Engineering JSC for the provided samples is grateful to V.M. Savatenkov (IPGG RAS); N.S. Vlasenko and V.N. Bocharov (RC SPbU "Geomodel"); V.N. Reutsky and D.S. Yudin (IGM SB RAS); V.F. Posokhov (GIN SB RAS); E.N. Fokina (St. Petersburg State University); A.S. Loshachenko, D.V. Danilov and N.A. Maslova (RC SPbU "Nanotechnology") for their analytical research. The author thanks L.F. Syritso, I.S. Anisimov, A.B. Kuznetsov, L.B. Damdinova, S.V. Malyshev, O.V. Yakubovich, Yu.Yu. Yurchenko, the staff of the Department of Geochemistry for advice and productive discussion of the results, Kusarin R.R., Nikitina M.V., Ushakova K.L. (Laboratory of Sample Preparation and Sample Processing, SPbU) and Ivanova L.A. (Laboratory of Sample Preparation, IGG RAS) for work on the monofractions, sections, polished sections and plates preparation, Sergeeva I.A., Krasnyukova T.O., Rylova V.N., Podolyan E.I., Filippova N., Nesterenko I. and the staff of the mineralogical laboratory "Polymetal

Engineering" for assistance at various stages of the study. The research would be difficult without the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (scientific project No. 20-35-90102). I thank my family for their patience and help.

Chapter 1. General information about gold deposits

1.1. Classification of gold deposits

There are various approaches to the classification of gold deposits, which are based on the mineral composition of ores, structural and textural features (Borodaevskaya M.B., Rozhkov, 1976), morphology of ore bodies, depth of formation, geodynamic situation (Groves et al., 1998), connection with magmatic formations (Lindgren, 1933; Smirnov, 1982), age (Groves et al., 2005; Goryachev, 2019). The regional classification is usually based on the material composition of ores and wall rocks, and also on connection with the accompanying intrusive formations (Sazonov, Koroteev, 2009; Damdinov, 2019).

When forecasting and searching for ore deposits, ore-formation analysis is often used. Ore formations are distinguished by the characteristic geological conditions of their location and formation. Among the gold ore formations, the following are distinguished: gold-arsenic-sulfide, gold-quartz, gold-polysulfide, gold-silver, gold-sulfide-quartz, gold-ferruginous-quartzite, gold-uranium. Each formation is characterized by mineral associations, geodynamic position, potentially ore-bearing igneous formations, host rocks, geological situation (Gold-bearing..., 2010).

According to the type of magmatic formations preceding or accompanying hydrothermal activity, plutogenic, volcanogenic-plutogenic, volcanogenic and amagmatic are distinguished (Spiridonov, 2010).

According to the tectonic position, deposits of oceanic arcs and active continental margins (gold-copper-porphyry and epithermal), back-arc basins (VMS - massive sulfide ores), accreted terranes (orogenic), intraplate (epithermal and Carlin type) differ (Groves et al., 1998) (Fig. 1.1).

To date, the following genetic types of gold deposits are distinguished: orogenic, epithermal, intrusion-related, porphyry gold-bearing, massive sulfide gold-bearing, complex iron oxide (IOGC), paleoplacer (Groves et al., 1998; Kerrich et al., 2000; Lang et al., 2000).

In modern terminology, epithermal deposits are deposits formed at low temperatures (<300°C) and at depths up to 1.5 km (Hedenquist et al., 2000; Simmons et al., 2005). The classification of epithermal deposits is based on the concept of sulfidation, which characterizes the degree of oxidation and activity of sulfur in the fluid.

Highly sulfidized (HS) epithermal deposits are formed under highly oxidizing conditions, with high acidity of the fluid. Minerals are represented by cavernous quartz, alunite, pyrophyllite, dickite, barite, which is close to the concept of secondary quartzites (Plotinskaya, 2022; Zharikov et al., 1998). The content of sulfides varies widely - from 5 to 90%, pyrite predominates. Deposits of this and the following types are developed in suprasubduction environments.

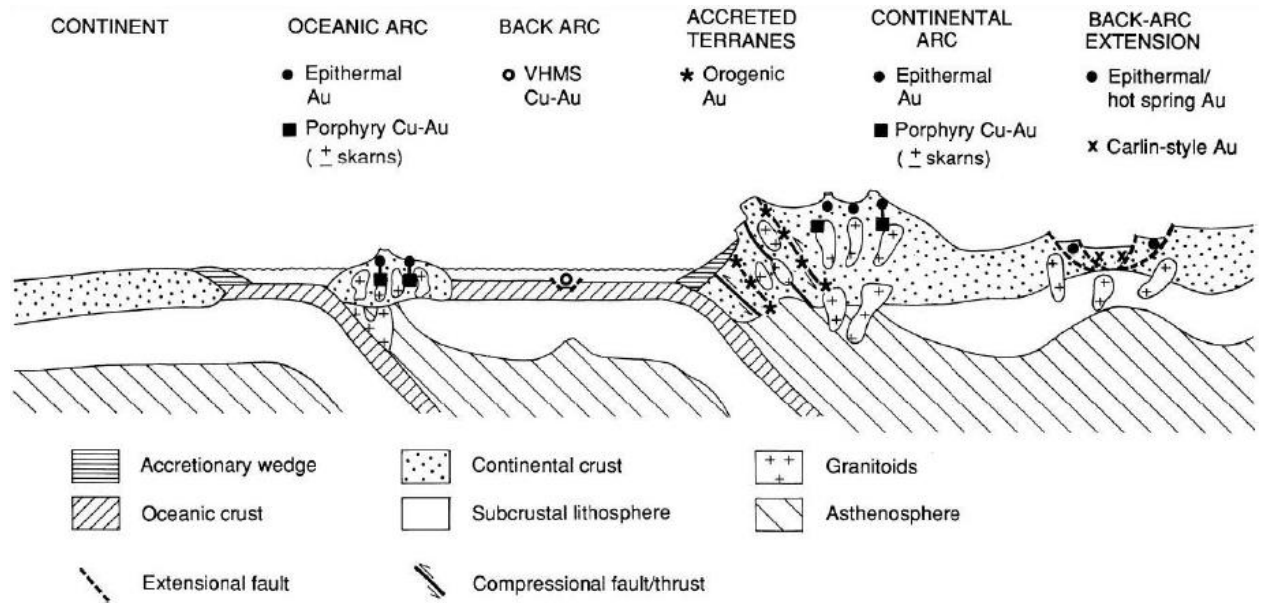


Figure 1.1. Tectonic position of various types of gold deposits (Groves et al., 1998)

Ore formation in intermediate sulfidized (IS) type deposits occurs from a fluid with a neutral pH. Illite predominates from metasomatic minerals, quartz from vein minerals, Mn-containing carbonates are also characteristic. Ore minerals (5-20%) are represented by galena, sphalerite, chalcopyrite, pale ores, pyrite; (Sillitoe, Hedenquist, 2003; Plotinskaya, 2022).

Deposits of the low-sulfidized type (LS) are formed from neutral or slightly alkaline reduced fluids at temperatures of 130-290 °C, sometimes up to 390 °C. The main vein mineral is chalcedony quartz, which forms striped, breccia, cockade textures, and adular is also a characteristic mineral. The total amount of ore minerals (arsenopyrite, pyrrhotite, galena, sphalerite, pale ore, chalcopyrite, pyrite) does not exceed the first percent, characterized by the predominance of Ag over Au. The deposits are confined to the back-arc or postcollisional rifts and are associated with subalkaline, alkaline or bimodal volcanism (Hedenquist et al., 2000).

Gold-copper-porphyry systems are characterized by the stockwork structure of ore bodies, in which sulfides are confined to veins, in the surrounding metasomatites sulfides form scattered dissemination. Metasomatic changes and mineralization are localized at a depth of 1-4 km and are associated with magmatic reservoirs embedded in the upper crust level. The tectonic position corresponds to the suprasubduction zones, where multiphase chamber of complex structure are formed, medium and acid magmas are predominant. A large-scale zonality of metasomatic changes is characteristic, in which zones of chlorite-sericite metasomatites, secondary quartzites and marginal propylites overlap or surround the inner zone of potassium metasomatites. The leading role in the formation of porphyry deposits is a highly concentrated fluid separating from a magmatic source (Berger et al., 2008; Shoulders et al., 2017).

In recent years, porphyry-epithermal systems have been considered, where the relationship between the Cu-Au porphyry system and epithermal high- and medium-sulfidized deposits is traced (Sillitoe, 2010).

Relatively recently, a new type of gold deposits associated with intrusions (intrusion related gold systems – IRGS) has been proposed in the English literature (Lang et al., 2000; Lang, Baker, 2001; Hart, 2005). Deposits of this type are associated with alumina subalkaline intrusions of intermediate and acid composition lying near the boundary between the ilmenite and magnetite series. The composition of ore-forming hydrothermal fluids is carbon dioxide, but metasomatic changes are weakly manifested. The content of sulfides does not exceed 5%, and arsenopyrite, pyrrhotite, pyrite predominate; magnetite and hematite are atypical. High concentrations of Bi, W, As, Mo, Te, Sb and low concentrations of base metals are characteristic. Tectonically located at some distance from convergent boundaries, they are distributed in igneous provinces with W- and Sn-ore specialization. The deposits are almost simultaneous with the intrusion with which they are connected, separated from it in time by no more than 2 million years (Hart, 2005).

Orogenic deposits are located within regionally metamorphosed or turbidite terranes, in orogenic belts of accretion and collision types. A distinctive feature of the genesis of deposits of this type is the metamorphic origin of the fluid. The formation of such deposits can occur at a depth of 15-20 km to levels close to the surface (Groves et al., 1998; Goryachev, 2006).

If typing by mineral composition can be unambiguous, then determining the genetic type can become difficult. According to the mineral composition, the Kutyn deposit can be attributed to the gold quartz poor sulfide ore formation, according to the geological position – on the one hand, to the orogenic type occurring in turbidites (Groves et al., 1998), on the other – to the type associated with granitoid intrusions (Hart, 2005).

1.2. Gold deposits of the studied region (Khabarovsk Krai)

The area of the Lower Amur region, or, from the point of view of the zoning of the gold-bearing areas of the south of the Far East, the Lower Amur zone of the Sikhote—Alin province of the Pacific gold belt (Eirish, Sorokin, 2005), is a gold-bearing area known since the end of the XIX century, where mining from placers and hardrock deposits was carried out. The extraction of hardrock gold was carried out in a small volume before the industrial development of the Mnogovershinny field began in the 1990s, and then the Belogorsky deposits (in the 2010s) (Alekseev, Starostin, 2017). Below is a brief description of several gold ore objects of the Khabarovsk Krai – epithermal Mnogovershinny, gold-copper-porphyry Malmyzhsky, orogenic Albazinsky, as well as the Chulbatkan deposit.

Mnogovershinnoe The Au-Ag epithermal deposit is located within the Ula volcanic structure at the northern end of the East Sikhote-Alin volcanic belt. The deposit is located at the contact of the

Bekchi-Ulsky granitoid massif. Volcanic rocks of the deposit have been changed to propylites, berezites, argillizite. Quartz veins and stockwork contain gold-ore bodies. The main vein minerals in the ores are quartz, adular, sericite. Ore minerals are represented by pyrite, arsenopyrite, pyrrhotite, sphalerite, galena, chalcopyrite, fahlore, tellurides, native gold, etc. (Geodynamics..., 2006).

The gold-copper-porphyry type is represented by the recently discovered **Malmyzhskoye deposit**. The deposit is located in the Nanai district of the Khabarovsk Krai, in the vicinity of the village of Malmyzh. The geological structure of the Malmyzhskoye deposit involves Early Cretaceous terrigenous layers intruded by intrusions of diorite-granodiorite composition of Albian-Cenomanian age (Bukhanova, 2018). Halos of contact and hydrothermal metasomatites are developed around intrusive rocks, among which potassium, quartz-chlorite-sericite, quartz-sericite and propylite metasomatites are the most common. Ore mineralization has a veined- disseminated and disseminated character and forms mineralized stockwork superimposed on metasomatites. Sulfides (pyrite and chalcopyrite, less often bornite) dominate among ore minerals, less common ore components are sulfides and sulfosalts of lead, zinc, silver and bismuth, as well as tellurides and sulfoselenides of bismuth and silver (Bukhanova et al., 2020).

Some researchers note that copper-porphyry deposits, in general, are uncharacteristic for the Khabarovsk Krai, Primorye and Japan, which is associated with steep subduction in this region. Such deposits are typical for regions with flat subduction in the west of North and South America, where they are often adjacent to epithermal gold deposits (Kigai, 2020).

The **Albazino** deposit is located on the left bank of the Amgun River, in the central part of the P. Osipenko administrative district of the Khabarovsk Krai. The deposit is associated with a deeply eroded paleocaldera volcano-structure. The enclosing terrigenous rocks are intruded by numerous dikes and stocks of intrusive rocks of predominantly moderately acidic composition. The most significant concentrations of gold are associated with the central parts of the halos of beresitization, with linear stockwork of quartz and quartz-carbonate veins with sulfide mineralization. Mineralization is manifested both in sandstones and in dykes. Most of the gold is associated with arsenopyrite, less often it has a free native form. Previously, the deposit was attributed to the gold-sulfide-quartz formation, gold-low-sulfide mineral type (Trushin, Kirillov, 2018). However, the identification of a wide range of minerals Sb, Bi, Mo, Ni, Ag, Cu, Te, Sn in the ore allowed it to be attributed to the gold-rare metal formation (Kemkin, Kemkina, 2018). From a genetic point of view, it belongs to orogenic deposits (Goryachev, Pirajno, 2014).

The **Chulbatkan** deposit, like the Albazinskoye, is located in the valley of the Amgun River, on its right bank, 20 km south of the village Udinsk. The Chulbatkan deposit is a system of plate- and lens-shaped stockwork steeply falling ore bodies located in the endocontact of the plagiogranite-granodiorite Chulbat intrusive, in the shear-extension zone of a large fault of the northeastern strike. It can be

attributed to the poor sulfide quartz-gold ore formation. Native gold is associated with altaite, chalcopyrite, galena, sandbergite (Zn-containing tennantite), sphalerite, native silver, tellurides, etc. (Alekseev, Starostin, 2017). The deposit is attributed to objects associated with restored intrusions (Takagi, Tsukimura, 1997).

Thus, gold deposits of various genesis are known in the Khabarovsk Krai, which opens up prospects for expanding the resource base of the region.

Chapter 2. Geological structure of the Kutyn deposit area

2.1. Brief geological characteristics and history of the region's development

Among the orogenic belts of the Russian Far East, there are collisional (Yano-Kolyma), accretionary (Okhotsk-Koryak, Kamchatka), combined collisional and transform margins (Mongol-Okhotsk), active transform margins (Sikhote-Alin). The Late Cretaceous Okhotsk-Chukotka and East Sikhote-Alin volcanic-plutonic belts are associated with an active continental margin and are post-orogenic (Fig. 2.1) (Goryachev, Pirajno, 2014).

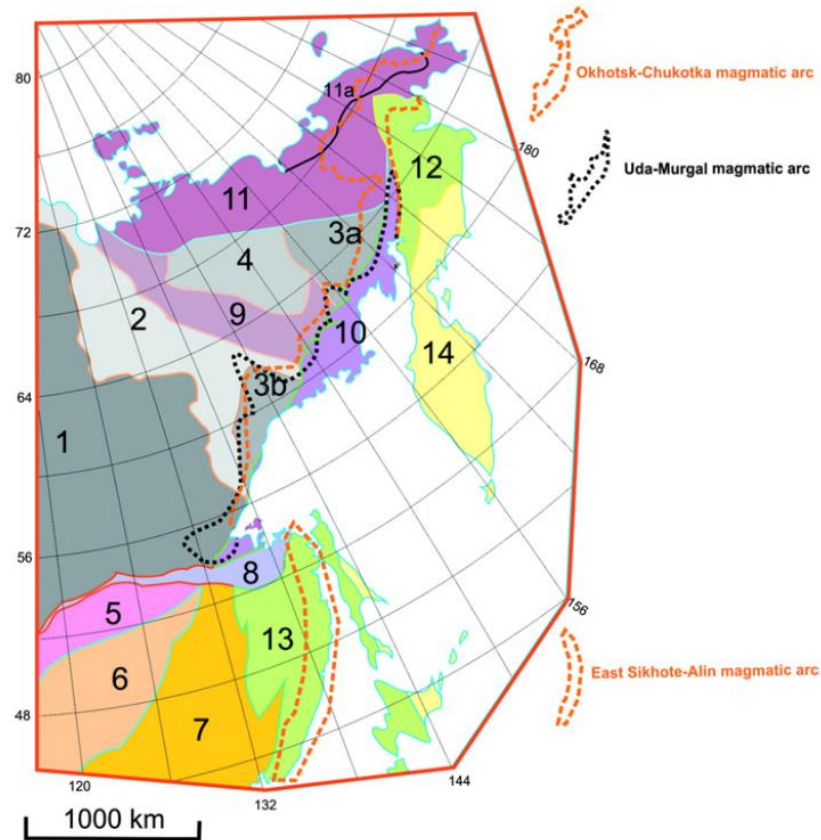


Figure 2. 1. Tectonic scheme of the Far East (Goryachev, Pirajno, 2014)

1 —Siberian craton; 2 — Verkhoyansk deformed passive continental margin; 3 —Omolon (a), and Okhotsk (b) cratonic terranes; 4— island arc terranes of Kolyma Loop; 5–7—Central Asian orogenic belt: (5) Argun cratonic terrane, (6) Solonker accretionary terrane, (7) Bureya-Khanka cratonic terrane; 8–11 —Mesozoic orogens: Mongol–Okhotsk (8), Yana-Kolyma (9), Okhotsk–Koryak (10), Arctic (11) and its Chukotka shelf terrane (11a); 12–14 —Mesozoic–Cenozoic orogens: Koryak (12), Sikhote-Alin (13) and Kamchatka–Kurile island arc terranes (14).

As part of the orogenic belts of Central and Northeast Asia, large (hundreds of kilometers), isometric and linear blocks bounded by faults, composed of older rocks than the orogenic belts framing them, are being established. Some of them are located along the border of the orogenic belt with the

craton. Among such blocks, fragments of cratons (Okhotsk and Omolon terranes in northeast Asia) and superterrane of 2 types are established: 1) fragments of Late Riphean and Early Paleozoic orogenic belts and 2) representing a collage of terranes amalgamated into one tectonic unit before their accretion to the craton (Parfenov et al., 2003).

In the Triassic-Jurassic, Early Cretaceous and Late Cretaceous-Paleogene time, subduction of the oceanic lithosphere led to the formation of wide accretion wedges and pre-arc basins of the Mongol-Okhotsk, Khingan-Okhotsk and East Sikhote-Alin active continental margins, respectively. The stages of stable subduction, when the growth of the continent was relatively slow, alternated with the stages of rapid growth and significant changes in the shape of the continental margin associated with the collision of large terranes of various tectonic nature with active continental margins (Natal'in, 1993).

The Mongol-Okhotsk Late Paleozoic-Early Mesozoic orogenic belt, formed mainly by the terranes of the accretion wedge of the Middle-Late Paleozoic and Early Mesozoic age, occupies an axial position in the structures of Central Asia. In its composition, island-arc formations of Early Mesozoic age are assumed. The age of the belt is estimated from Carboniferous in the west to Early Middle Jurassic in Eastern Transbaikalia and Middle Jurassic in the east of the belt. (Parfenov et al., 2003).

The formation of the Mongol-Okhotsk orogenic belt occurred during the closure of the Mongol-Okhotsk Ocean in the Late Paleozoic – Early Mesozoic (320-230 Ma) by successive eastward movement (in modern coordinates) of the Amur microcontinent. The main displacement occurred along the Main Mongol-Okhotsk fault. The subduction zone is assumed along the northern margin of the Amur microcontinent, which is marked by the East Mongolian volcanic belt of Permian age (Parfenov et al., 2003).

In the Khingan-Okhotsk magmatic area, two stages of development are recorded with an age of 140-110 and 110-80 million years (Geodynamics ..., 2006). Some researchers associate the formation of the Khingan-Okhotsk magmatic belt with the oblique subduction of the Paleo-Pacific plate (Nokleberg et al., 2004) or the back arc basin (Sato et al., 2002) under the continental margin in the Early Cretaceous. Another opinion explains the formation of the Hingano-Okhotia by the situation of the transform margin, when oblique subduction was replaced by lateral sliding of plates relative to each other with the formation of gaps (slab-window) in the previously subducted plate (Geodynamics..., 2006).

At the beginning of the Late Cretaceous, the Central and Southern Sikhote-Alinsky terranes collided with the Khingan-Okhotsk active margin. The features of the geological structure show that the terranes of the Central and Southern Sikhote-Alin at the time of their collision with the Khingan-Okhotsk subduction zone were already attached to Asia, and then migrated along its margins along shear faults. That is, the Sikhote-Alin terranes were formed on the outskirts of the Asia-Pacific region. The structures associated with the collision indicate that in all cases the secondary collisions of terranes with Mesozoic subduction zones were oblique (Natal'in, 1993). The main tectonic event that formed the Sikhote-Alin

structure can be called a huge left-sided shift with an amplitude of more than 1000 km, which occurred at the end of the Early Cretaceous (Khanchuk, 2001). It should be noted that to the west in China, parallel to the Central Sikhote-Alin fault, the Tang-Lu fault system stretches, with which orogenic gold deposits are associated (Goldfarb et al., 2014). The Sikhote-Alin terranes are broken through by formations of the East Sikhote-Alin volcanic-plutonic belt.

In the Cenomanian–Campanian (97-74 Ma) in the east of North Asia, along the border with the Paleo-Pacific Ocean, a single giant East Asian active continental margin is established, stretching from Southern China, through the Korean Peninsula, east of Sikhote-Alin to Chukotka and further to Alaska and the Canadian Cordillera and caused by the subduction of the Izanagi and Farallon plates (Parfenov et al., 2003; Goldfarb et al., 2021). Magmatic arcs of the East Asian active continental margin on the territory of Northern Asia are represented by the East Sikhote-Alin and Okhotsk-Chukotka volcanic-plutonic belts (Parfenov et al., 2003).

In the Maastrichtian–Eocene (72-33,7 Ma), after accretion of a number of terranes to Northern Asia, culminating in the formation of Late Cretaceous orogenic belts, and absorption in the subduction zone of the Izanagi plate, the Pacific Plate begins to sink under the margin of the continent (Parfenov et al., 2003). The absence of magmatism within Sikhote-Alin and Japan in the period 56-46 Ma is associated with the subduction of the rift between the Izanagi and Pacific plates (Wu, Wu, 2019). The nature of the subduction of the Pacific Plate is debatable: some models assume a northward movement at a slight angle to the continent margin, up to the transform boundary (Parfenov et al., 2003); others describe direct subduction (Wu, Wu, 2019).

2.2. Geological structure of the Ulban terrane

Traditionally, the Ulban terrane belongs to the eastern part of the Mongol-Okhotsk orogenic belt (Fig. 2.2) (Parfenov et al., 1999; Khanchuk et al., 2015, etc.). The Ulban terrane is bounded by faults from neighboring terranes: Galamsky (fragment of the Paleozoic accretion prism) in the west and northwest, Nilansky in the south (a fragment of the Paleozoic accretion prism), Badzhalsky (Jurassic accretion prism) and Zhuravlevo-Amur (deposits of the Early Cretaceous marginal continental turbidite basin) in the east (Khanchuk, 2000).

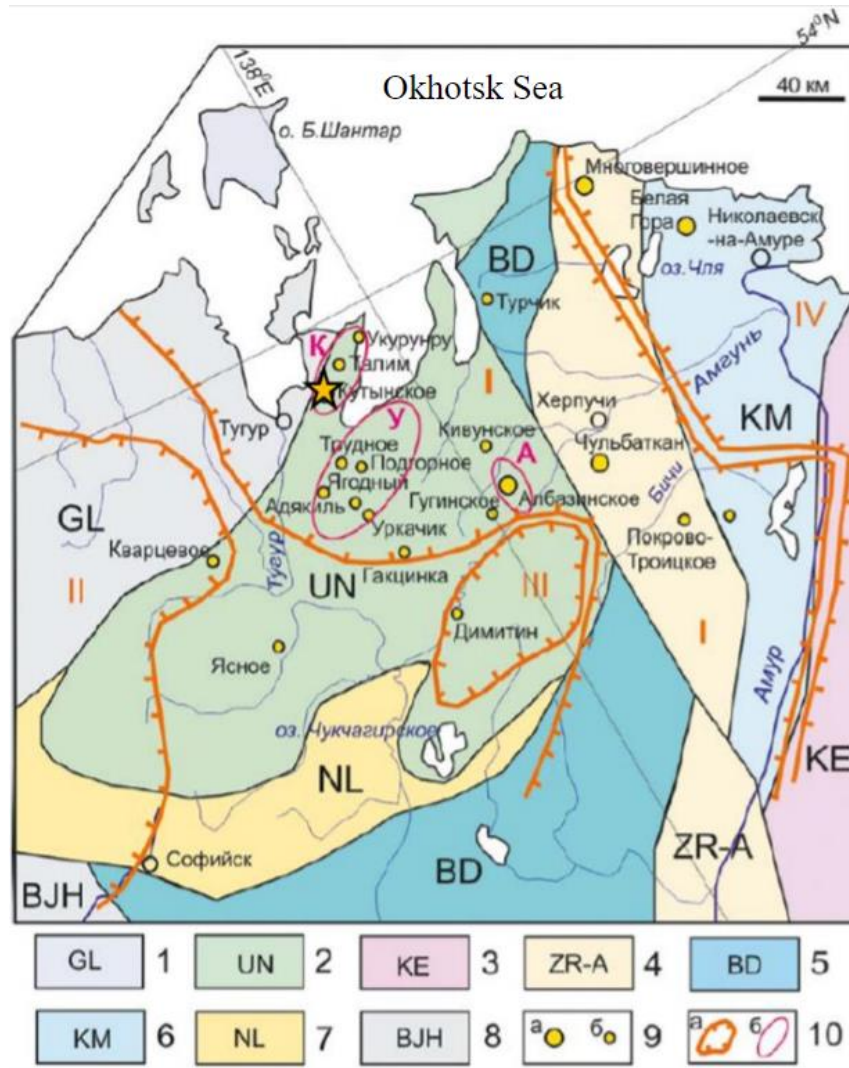


Figure 2.2. Terranes, metallogenic zones, gold deposits of the Lower Amur region (Trushin et al., 2021)

1-8 terranes: 1 — Galamsky, 2 — Ulban, 3 — Kemsky, 4 — Zhuravlevsky-Amur, 5 — Badzhalsky, 6 — Kiselevsky-Manominsky, 7 — Nilansky, 8 — Badzhalo-Khingansky; 9 — deposits (a) and ore occurrences (b) of gold; 10 a— metallogenic zones: I — Nizhneamurskaya, II — Aesop–Yam-Alinskaya, III — Kur–Amgunskaya, IV — Vostochno–Sikhote-Alinskaya; 10 b — ore-placer nodes: K — Kutynsky, U — Ulbansky, A — Albazinsky

The Ulban terrane section is based on shelf and turbidite complexes represented by fluvial clay-sandy rocks of Triassic-Jurassic age. In the Jurassic period, locally manifested volcanism contributed to the formation of biohemogenic clay-siliceous sediments alternating with basalts. The olistolites enclosed in the turbidite matrix are mainly represented by Cambrian-Lower Ordovician limestones and siliceous-terrigenous rocks with layers of volcanites of the main composition. (Gonevchuk et al., 2000). Folding occurred in the Late Jurassic, brachiform and isoclinal folds are characterized by a north-eastern orientation.

The terrigenous strata are overlain with angular unconformity by Upper Cretaceous volcanic rocks of the Ulban, Talimo-Algatinsky and Evursky volcanogenic fields, representing the perivolcanic

regions of the East Sikhote-Alinsky volcanogen (Martynyuk, 2000). Volcanites belong to andesibasalt and rhyodacite sub-formations of the terrestrial volcanogenic (subaerial) porphyry formation and are distributed within the eastern part of the Ulban terrane (Trushin, 2021). The age of the volcanites was determined by the K-Ar method and is 103 Ma (Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978).

Intrusive formations are represented by rocks of the Ulban complex belonging to the gabbro-granodiorite-leucogranite formation. Intrusions of the Ulban complex are common in the basins of the Tyl, Torom, Tugur, Konin, Usalgin rivers, on the Shantar Islands and within the shelf of the Shantar Sea (Zabrodin et al., 2007), i.e., and outside the Ulban terrane. They comprise the large Alsky and Mamginsky massifs and a number of small ones (Bear Blanket, Dugandzhinsky, Kopatinsky, etc.) (Kislyakov et al., 2001), including the Birandjinsky massif. Rocks from basic to acid compositions take part in the structure of the massifs. The complex was formed in four phases: 1st – gabbro, gabbro-norites (vK_{2u1}), gabbrodiorites ($v\delta K_{2u1}$); 2nd – diorites, monzodiorites, quartz diorites, quartz monzodiorites, monzonites, syenites (δK_{2u2}); 3rd – granites, plagiogranites (γK_{2u3}), granite-porphyry, granodiorite-porphyry, subalkaline granites, granosienites, granodiorites ($\gamma\delta K_{2u3}$); 4th – leucogranites ($l\gamma K_{2u4}$), subalkaline leucogranites ($\epsilon l\gamma K_{2u4}$). The most common are the rocks of the third and fourth phases (Zabrodin et al., 2007).

The rocks of the first phase belong to the normal range of alkalinity of the sodium and potassium-sodium series. The rocks of the second phase belong to the normal and sub-alkaline series of the potassium-sodium series. Granodiorites of the third phase are distinguished by increased Mg and K contents and reduced – Ca. Granites are represented by normal and low-alkaline varieties. The fourth phase is represented by leucogranites belonging to the normal and sub-alkaline series of rocks of the potassium-sodium series (Zabrodin et al., 2007).

Within the Ulban terrane, intrusions of the Ulban complex break through Jurassic terrigenous rocks and Cretaceous volcanites. Granodiorite stocks are often confined to the faults of the north-eastern direction (Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978).

The Ulban complex belongs to the Khingan-Okhotsk volcanic-plutonic belt, which connects the Malokhingan, Urmian, Badjal, Nilan and Ulban terranes and represents volcanic-magmatic formations of the environments of transform continental margins. The features of magmatism of the boundaries of sliding lithospheric plates are called isolated magmatic areas over a large area, an antidromic sequence (for example, rhyolites – bimodal series – basalts; adakites, small bodies of alkaline basites and ultrabasite, A2-type granites); heterogeneous geochemistry caused by the mixing of various magma sources (Khanchuk, 2000).

As noted above, the Ulban terrane is considered to be part of the Mongol-Okhotsk orogenic belt (Parfenov et al., 1999; Khanchuk et al., 2015, etc.). The formation of the Ulban terrane occurred in the Jurassic-Early Cretaceous as a result of accretion of Jurassic marginal continental shelf and turbidite

complexes to the North Asian craton and Mongol-The Okhotsk belt under conditions of large-scale left-sided shear displacements in a transform environment of the California type of the Jurassic continental margin of the region (Khanchuk, 2000). The turbidites of the Ulban terrane mark the transform margin of the Siberian craton that existed before the closure of the Mongol-Okhotsk Oceanic basin (Khanchuk, 2000).

However, there is a point of view according to which the Ulban terrane replaces laterally the terranes of the Jurassic accretion prisms of the eastern border of Eurasia and is part of the Sikhote-Alin orogenic belt, and its internal structure is due to crowding in front of the block-stop (Galamsky terrane MOOB). At the same time, a significant part of the Ulban turbidite basin was located south of the present location along the eastern edge of the Bureinsky massif (Golozubov, 2006; Martynyuk, 2000).

Recently obtained paleomagnetic data on the Middle Jurassic sandstones of the Elgon formation of the Ulban terrane indicate the formation of these rocks in near-equatorial latitudes, which also indicates that the Ulban terrane belongs to the Sikhote-Alin orogenic belt system, since the latter is characterized by lower paleolatitudes of formation compared to the MOOB (Peskov et al., 2021).

The absence of Early Precambrian zircons and the dominance of Early Mesozoic zircons with Paleozoic, Neo- and Mesoproterozoic Hf model ages in Mesozoic meta-sedimentary rocks of the Sorukan and Naldynda formations of the Ulban Terrane also suggest that the Ulban terrane is a fragment of the accretion complex of the northern margin of the Amur Superterrane, and not an imposed deflection on Paleozoic formations of the Mongol-Okhotsk belt or the accretion complex of the southern outskirts The North Asian craton (Stutter, Sorokin, 2020).

2.3. Geological position of the Kutyn deposit

The deposit is located in the central part of the Tugur Peninsula, in the Biranji River basin within sheet N-53 XXIV, in the northwestern part of the Ulban turbidite terrane of the Mongol-Okhotsk orogenic belt (Khanchuk, Ivanov, 1999; Shevchenko et al., 2014) (Fig. 2.3). From the point of view of the zoning of gold-bearing areas in the south of the Far East, it belongs to the Lower Amur zone of the Sikhote-Alin province of the Pacific gold-bearing belt (Eirish, Sorokin, 2005) (Fig. 2.4).

siliceous-clay rocks, breccias, conglomerates, gravelites (2450 m); 13 – Gorbachinskaya formation and Cape Nikta formation: sandstones, tuff sandstones, siltstones, gravelites, conglomerates (1100 m); 14 - Assyni formation: sandstones, tuff sandstones, siltstones, tufoaleurolites, clay shales, siliceous and siliceous-clay rocks, gravelites, breccias, basalts, tuffs, tuffites (2300 m); Mikhalitsinskaya formation (J1-2mh): sandstones, siltstones, mudstones, bundles of their thin interlayer, breccias, conglomerates, jasper, siliceous-clay rocks, basalts (1500 m); 15 - Nimelen suite: tuff-sandstones, tufoaleurolites, siliceous, siliceous-clay and tufogenic-siliceous rocks, clay shales, sandstones, siltstones, bundles of their thin layering, lenses of gravelites, conglomerates, breccias, tuffs, basalts (3200 m); 16 - Mamga Bay formation: siltstones, sandstones, gravelites, conglomerates (1615 m); 17 - Maloshantar formation: siltstones, sandstones, tuffstones, basalts and their tuffs, jaspers, microquartzites (2800 m); 18 - Lama formation: basalts, their tuffs and lavobreccia, siltstones, sandstones, tufoaleurolites, tuff sandstones, jaspers (up to 1600 m); 19 - Korel formation: siltstones, sandstones, dolerites, basalt tuffs, jaspers, tuffites, breccias (2800 m); 20 - Lindholm formation: sandstones, siltstones, basalts, their tuffs, jasper-like rocks, gravelites, conglomerates, breccias (2100 m); 21 - Cape Inner Formation: sandstones, siltstones, breccias, basalts, their tuffs, tuffites, jaspers, conglomerates, limestone olistolites (2400 m); 22 - Belichy Island formation: sandstones, siltstones, their subtle rhythmic interlacing, breccias (3400 m). Subvolcanic formations: 23 - dacites of the Maymagun complex; 24 - andesites, trachyandesites of the Savoyak complex. Ulban complex: 25 - Fourth phase: leucogranites; 26 - Fourth phase: sub-alkaline leucogranites; 27 - Third phase: granites, plagiogranites, granite-porphyry, granodiorite-porphyry, sub-alkaline granites, granosienites; 28 - Second phase: diorites, monzodiorites, quartz diorites, quartz monzodiorites; 29 - First phase: gabbro, gabbronorites. The composition of volcanogenic formations: 30 – dacites, 31 – andesites. 32 – contact corneas; 33 – geological boundaries: a – reliable, b – assumed; 34 – regional discontinuous disturbances (thrusts): a – reliable, b – assumed; c – reliable overlapped by overlying formations, d – assumed; 35 – minor discontinuous violations of unidentified morphology, reliable; 36 – Kutyn deposit.

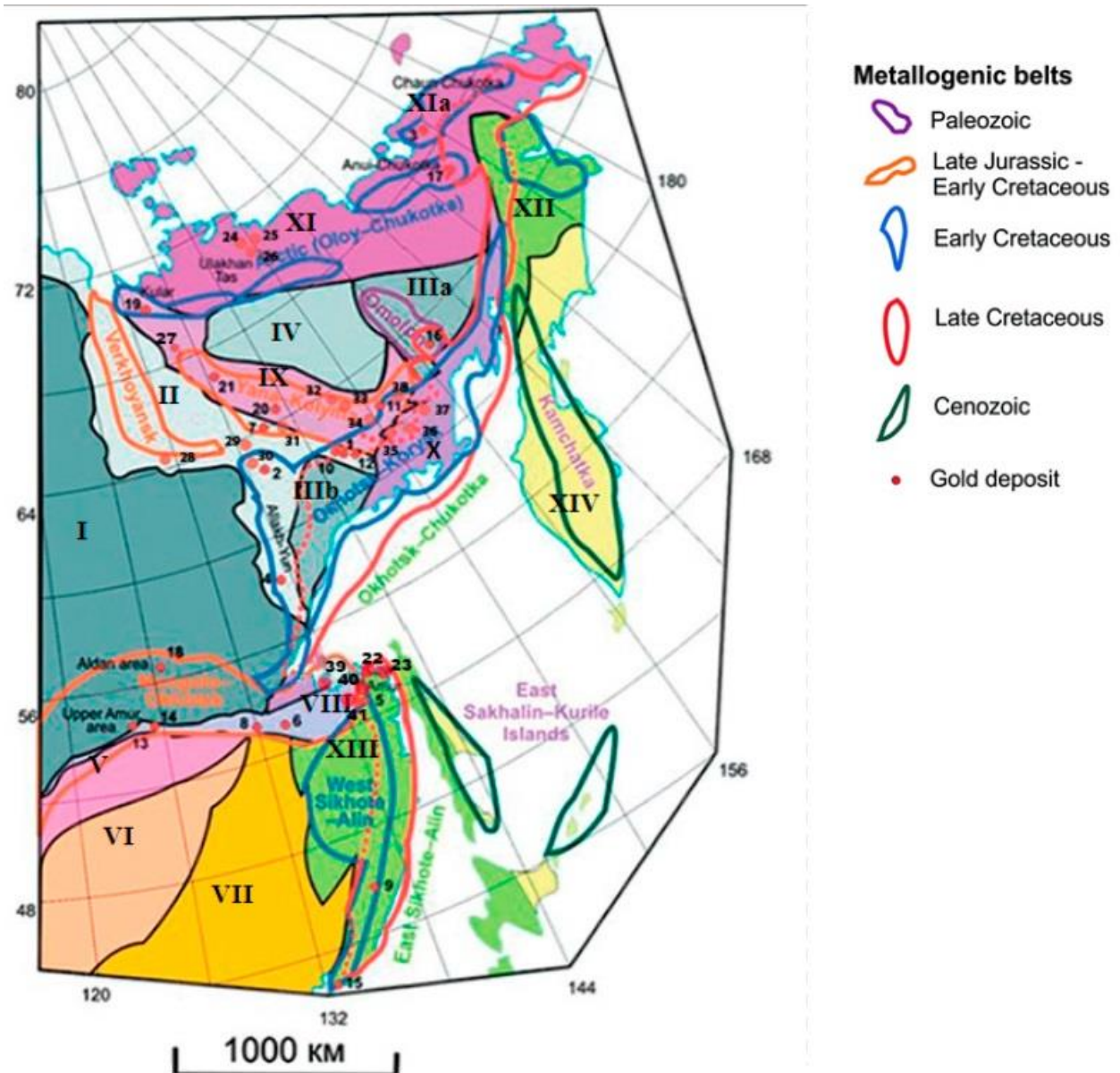


Figure 2.4. Metallogenic belts of the Far East and some gold deposits of the region (according to Goryachev, Pirajno, 2014; Vikent'eva et al., 2018 with additions by the author)

The main tectonic units of the Russian Far East: I-Siberian craton, II-Verkhoyansk deformed passive continental margin, IIIa-Omolon craton terrane, IIIb-Okhotsk craton terrane, IV-acute arc terranes of the Kolyma Loop; V-VII Central Asian orogenic belt: V-Argun craton terrane, VI-Solonker accretion terrane, VII-Bureino-Khan craton terrane; VIII-XI Mesozoic orogenes: VIII-Mongol-Okhotsk, IX-Yano-Kolyma, X-Okhotsk-Koryak, XI-Arctic and (XIa) his Chukchi shelf terrane; XII-XIV-Mesozoic-Cenozoic orogenes: XII-Koryak, XIII-Sikhote-Alin and (XIV) Kamchatka-Kuril island arc terranes. Gold deposits: 1 - Natalka, 2 - Nezhdaninskoye, 3 - Mayskoye, 4 - Duet-Yur, 5 - Agniye-Afanasyevskoye, 6 - Tokur, 7 - Badran, 8 - Malomir, 9 - Glukhoe, 10 - Degdekan, 11 - Utinka, 12 - School, 13 - Berezitovo, 14 - Kirovskoye, 15 - Askold, 16 - Kubaka, 17 - Dome, 18 - Kuranakh, 19 - Kuchus, 20 - Sarylakh, 21 - Sentachan, 22 - Mnogovershinnoe, 23 - Belaya Gora, 24 - Tuguchak, 25 - Candidate, 26 - Arbat, 27 - Nenneli, 28 - Arkachan, 29 - Levo-Dubinskoe, 30 - Kurum, 31 - Ergelyakh, 32 - Delankir, 33 - Chistoe, 34 - Basugun, 35 - Teutejak, 36 - Miyakit, 37 - Dubach, 38 - Chepak, 39 - Kutyn, 40 - Albazinskoye, 41 - Chulbatkan

Jurassic terrigenous strata, Cretaceous volcanites, quaternary formations take part in the structure of the deposit. Intrusive rocks are represented by rocks of the Ulban complex. Metasomatites are widely manifested. The description of the geological structure is based on the materials of V.I. Savinkov, 2013.

The Kutyn strata (J1kt) common in the north and northwest of the deposit, is composed of mixed-grained sandstones, siltstones with lenses of siliceous and clay-siliceous rocks, sedimentary breccias and conglomerates. The thickness of the strata is more than 1000 m (according to V.I. Savinkov, 2013).

The Algaty strata (J1al) widely developed within the territory of the deposit, is medium-grained sandstones with gravel fragments, with rare interlayers and lenses of sedimentation breccias, siltstones. Strata thickness – 1200 m (according to V.I. Savinkov, 2013).

The Tropinkovskaya strata (*J2tr*) developed in the upper reaches of the Kutyn and Biranja rivers, is represented by fine-grained sandstones and siltstones with layers of siliceous and clay-siliceous rocks. The rocks of the strata are crushed into linear folds of the north-eastern strike. Thickness of the strata is 900 m (according to V.I. Savinkov, 2013).

Cretaceous volcanites of *the Andesite thickness (K2an)* of the Ulban Volcanic Plutonic Association lie above with angular unconformity. The rocks are represented by covers of andesibasalts, andesites, dacites, their tuffs, lavobreccias, tuffs, with a total thickness of more than 500 m (according to V.I. Savinkov, 2013).

Quaternary sediments are represented by marine (*Qmam*) alluvial-marine pebbles, sands and clays and are common in the coastal area of the Ulban and Tugur bays. Alluvial deposits (*Qma*) are developed along river valleys, where they form terraces (according to V.I. Savinkov, 2013).

Modern alluvial (*Qiva*) sediments compose floodplains of rivers and are represented by coarse-grained material, as well as sands and silt sandy loams. Proluvial-deluvial (*Qrvpd*) clays, loams, silts, silt sandy loams, crushed stone are common on the slopes (according to V.I. Savinkov, 2013).

Jurassic terrigenous strata are intruded by intrusive formations of the Birandjinsky massif, which on the surface consists of several disconnected outcrops. Their spatial closeness, a single zone of contact-altered rocks testify in favor of the belonging of these outcrops to one weakly eroded massif (Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978). The massif has an isometric shape, the width of the hornfels zone indicates its low angle contacts. Fine-grained and porphyritic varieties of rocks predominate in the contact parts, uniform-grained structures are characteristic of the central parts (Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978).

The intrusive rocks of the deposit belong to the Ulban volcano-plutonic association. The Late Cretaceous Birandjinsky intrusive is represented by three phases: phase I – gabbrodiorites, diorites, diorite porphyries; phase II – quartz diorites, granodiorites, granodiorite-porphyries; phase III – granites, granite-porphyries, dikes of aplites. With an increase of the silica content from phase I to phase III, the content of Ti, Fe, Al, Ca decrease and the content of K, Na increase. Granodiorites of the second phase

are the most widespread, which form a rod-shaped massif with an area of about 12.5 km² on the territory of the deposit (Fig. 2.3). These granodiorites have undergone intensive metasomatic processing, which is associated with ore mineralization. The host rocks are hornfelsed. The dike complex is represented by Late Cretaceous basalts, andesites, dacites, and rhyolites. Andesite dikes occupy a transversal position in relation to granodiorites, and are distributed, in particular, within the Geophyzicheskaya ore zone, where metasomatic changes are also superimposed on them.

Figure 2.5 shows a schematic geological map of the deposit.

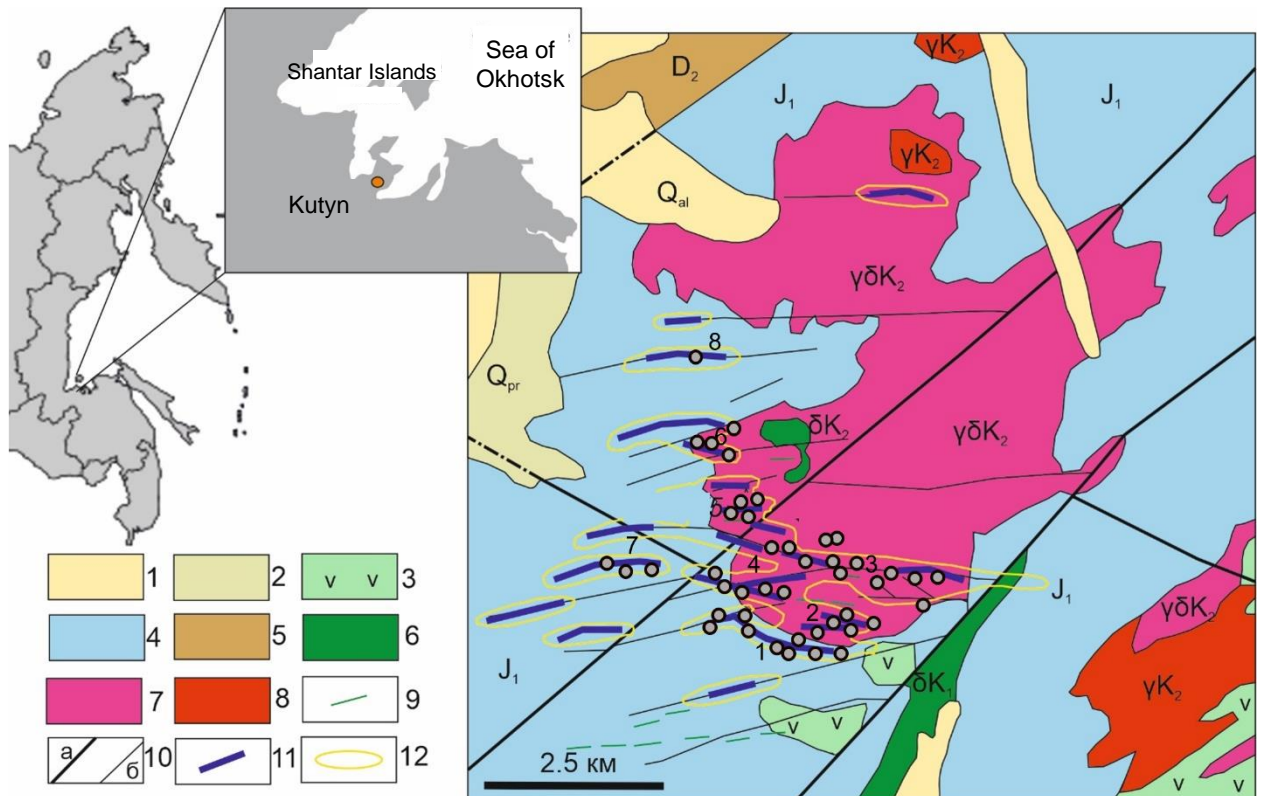


Figure 2.5. Schematic geological map of the Kutyn deposit (according to Trushin et al., 2021, with additions by the author)

1 — alluvial sediments Q_{al}, 2 — proluvial sediments Q_{pr}, 3 — andesites K₂, 4 — terrigenous formations J₁, 5 — terrigenous formations D₂; 6-9 — intrusive formations K₂: 6 — diorites and gabbrodiorites, 7 — granodiorites and granodiorite porphyry, 8 — granites, 9 — dikes of andesites, 10 — faults: large (a) and smaller (b); 11 — ore zones; 12 — halos of near-ore berezite changes. The numbers on the map indicate the main ore zones: 1 – Saddle, 2 – Perevalnaya, 3 – Geophysical, 4 – Spring, 5 – Juaty-2, 6 – Juaty, 7 – Itylskaya, 8 – Delinskaya. The circles indicate the sampling locations.

Localization of zones of intensive metasomatic processing is controlled by the position of the feathering faults. Veined-interspersed mineralization is localized in quartz-carbonate-sericite metasomatites developing along granodiorites and sandstones. In the central parts of the metasomatite zones, linear quarks of quartz-sericite-carbonate veins and breccias with quartz cement are located, characterized by a high gold content (Trushin et al., 2021). The gold content in the ore reaches 76 g/t,

averaging 3 g/t. There are 10 main ore zones located in the endo- and exocontacts of the Birandjinsky massif at the Kutyn deposit. The Sedlovinnaya, Itylskaya, Yubileynaya, Yuzhnaya, Open, Rodnikovaya and Delinskaya ore zones are localized in sericite-quartz metasomatites developing along sandstones, and the Geofyzicheskaya, Juaty and Perevalnaya ore zones are located along granodiorites.

Chapter 3. Petrographic characteristics of granodiorites and metasomatites

3.1. Petrographic features of granodiorites of the Birandjinsky massif

Granodiorites are grey, of fine-medium-crystalline hypidiomorphic-grained, sometimes porphyritic texture, massive structure. The rocks consist of plagioclase (35-40%), potassium feldspar (20-25%), quartz (15-20%), biotite (5-10%) and hornblende (5-10%) (Fig. 3.1). Plagioclase is idiomorphic, forms tabular crystals with polysynthetic twinning, corresponds in composition to andesine No. 30-45, in porphyry varieties the size of its inclusions reaches 5 mm. Plagioclase crystals are often zonal: with a more basic central part and an acidic marginal, up to the formation of an albite rim. Potassium feldspar and quartz fill the gaps between plagioclase crystals and form xenomorphic secretions. Microperthite plagioclase growths are noted in potassium feldspar, and a microcline lattice is observed in some sections. Potassium feldspar is represented by two varieties – KPS proper and K-Na feldspar. Hornblende forms idiomorphic elongated crystals of green color, the composition corresponds to actinolite. Biotite in the rock is represented by large elongated plates of saturated brown color, muscovite is less common. Accessory minerals are represented by zircon, rutile, ilmenite, titanite, apatite.

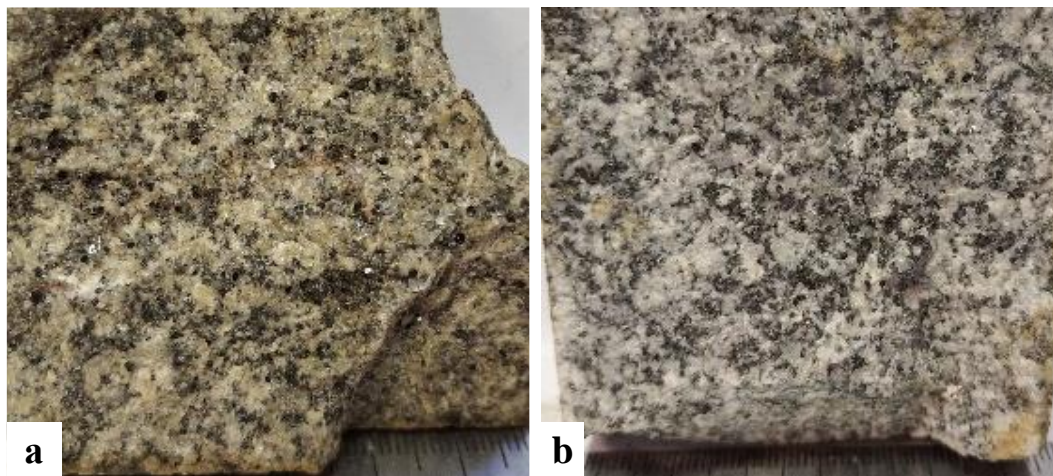


Figure 3.1. Biotite-hornblende granodiorites of the II phase of the Birandjinsky massif

3.2. Petrographic features of metasomatites

Metasomatites on granodiorites are light grey, greenish-grey, medium-grained, massive structure (Fig. 3.2). Macroscopically, metasomatic changes manifest themselves in the lightening of dark-colored biotite and hornblende, silification.

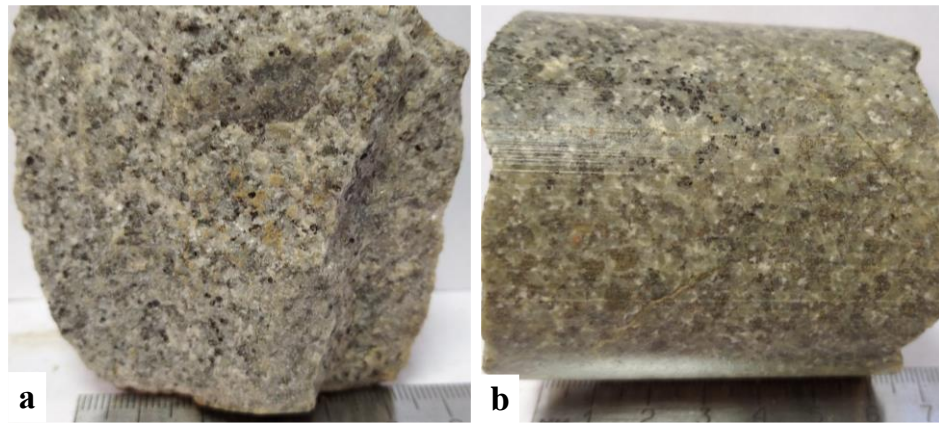


Figure 3.2. Metasomatites on granodiorites, Geophyzicheskaya ore zone

At the microscopic level, it is noted in the sections that the earliest process is the chloritization of biotite and hornblende (Fig. 3.3). The replacement of biotite begins along the cleavage planes.

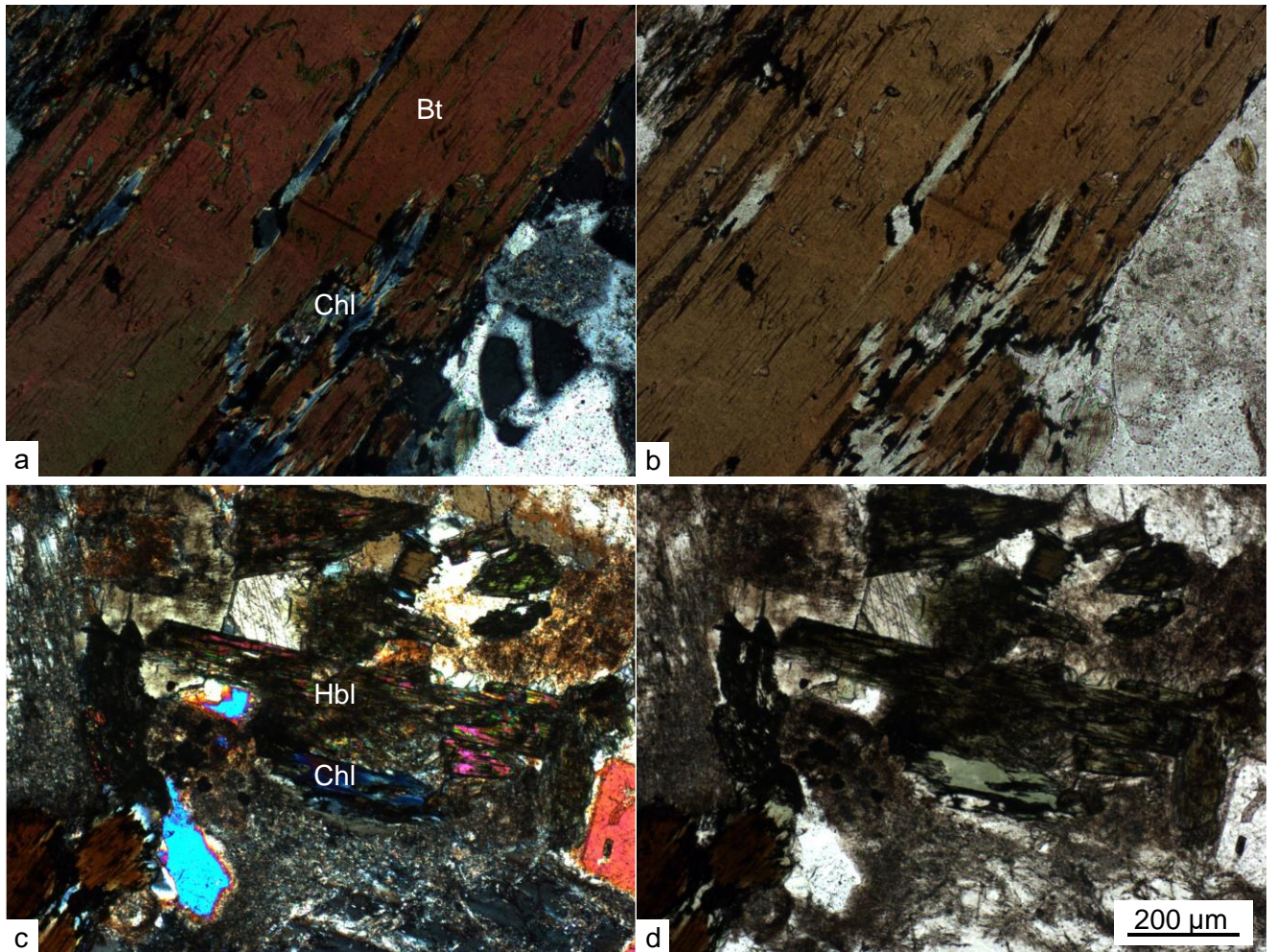


Figure 3.3. The development of chlorite by cleavage of biotite (a, b – samp. 348-1) and by hornblende (c, d – samp. 348-3). a, c – nicols are crossed, b, d – nicols are parallel

In metasomatized granodiorites, the appearance of fine-scaled sericite, developing by plagioclase, biotite, chlorite, at least by K-feldspar, is noted in the sections (Fig. 3.4 b, d). In aggregates of sericitized biotite, rutile and pyrite are noted, developing according to the cleavage of biotite. Carbonate of the dolomite-ankerite series, less often calcite replaces hornblende and plagioclase (Fig. 3.4 a, b). Replacement of plagioclase with sericite and carbonate occurs along the twinning zones, as well as along the grain boundaries. Relict quartz is corroded, but newly formed fine-grained quartz appears. The potassium feldspar of the rock is also undergoing changes, but sericitization develops partially along it. Nevertheless, such a K-Fsp is saturated with gas-liquid inclusions, becomes cloudy, and its impurity composition also changes. In some samples, newly formed albite is noted. The amount of accessory rutile, apatite, monazite, thorite increases in metasomatites, and relict zircon is preserved. There is a syngenetic sulfides dissemination, mostly represented by pyrite and arsenopyrite.

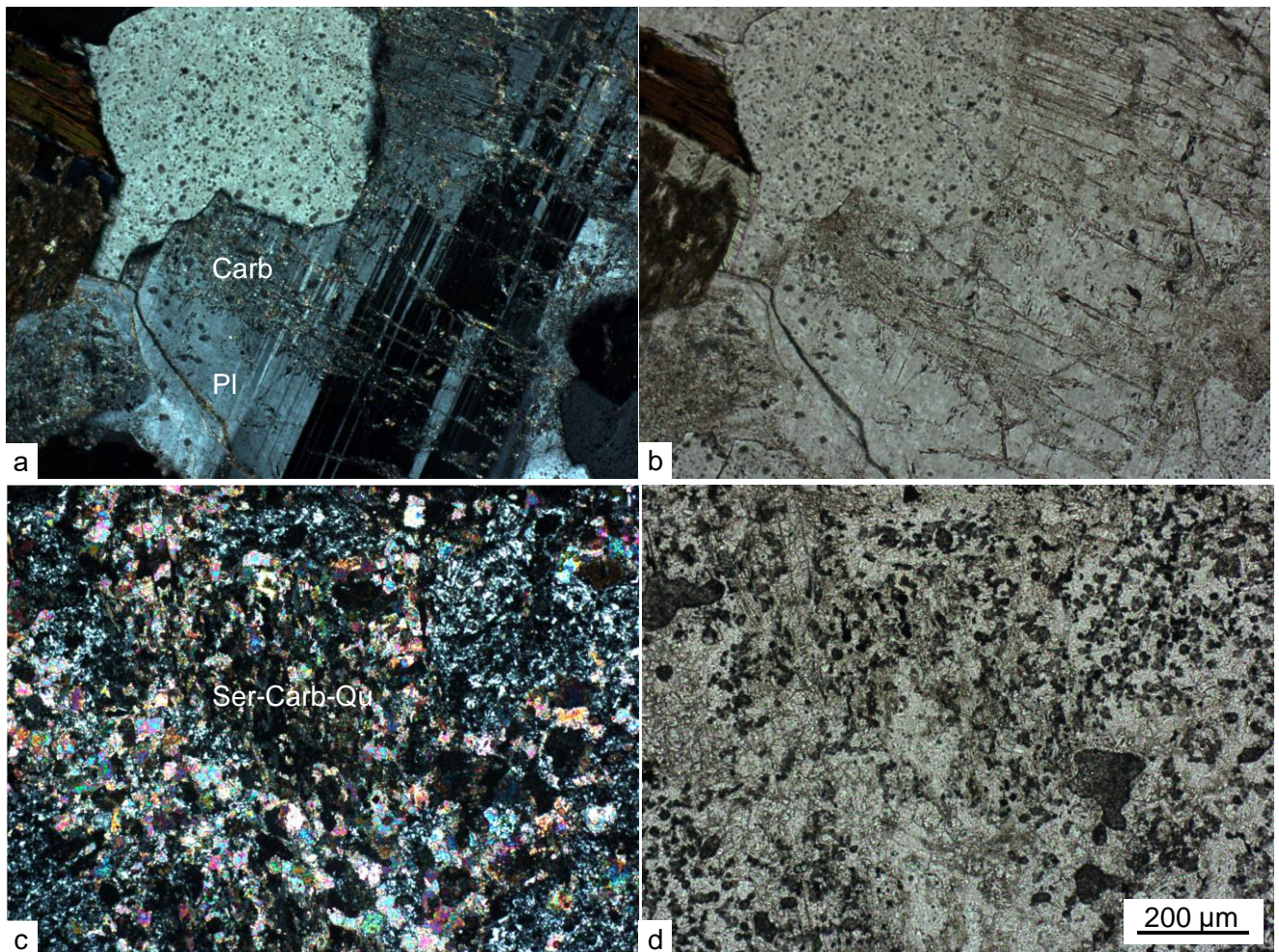


Figure 3.4. Carbonatization of plagioclase (a, b – samp. 348-4), sericite-carbonate-quartz metasomatite on granodiorite (c, d – samp. 2865-035). a, c – nicols are crossed, b, d – nicols are parallel.

Metasomatites on sandstones are a grey, dark gray color, fine-grained uneven-grained texture, massive, striped, veined structure (Fig. 3.5). According to observations in the thin sections, metasomatites are a fine-grained carbonate-sericite-quartz aggregate with relict detrital grains of quartz and feldspar. The grains of relict quartz are isometric, with uneven boundaries, often in thin accretions with sericite (Fig. 3.6). Sericite forms a tangled fibrous fine-crystalline aggregate. In some samples, nests and veins of tourmaline are noted.

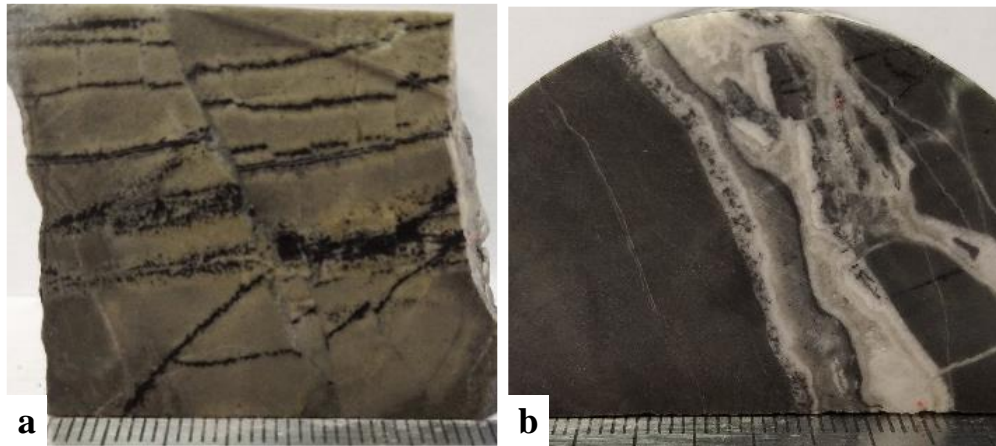


Figure 3.5. Metasomatites on sandstones with tourmaline (a) and carbonate-quartz (b) veins, Sedlovinnaya ore zone

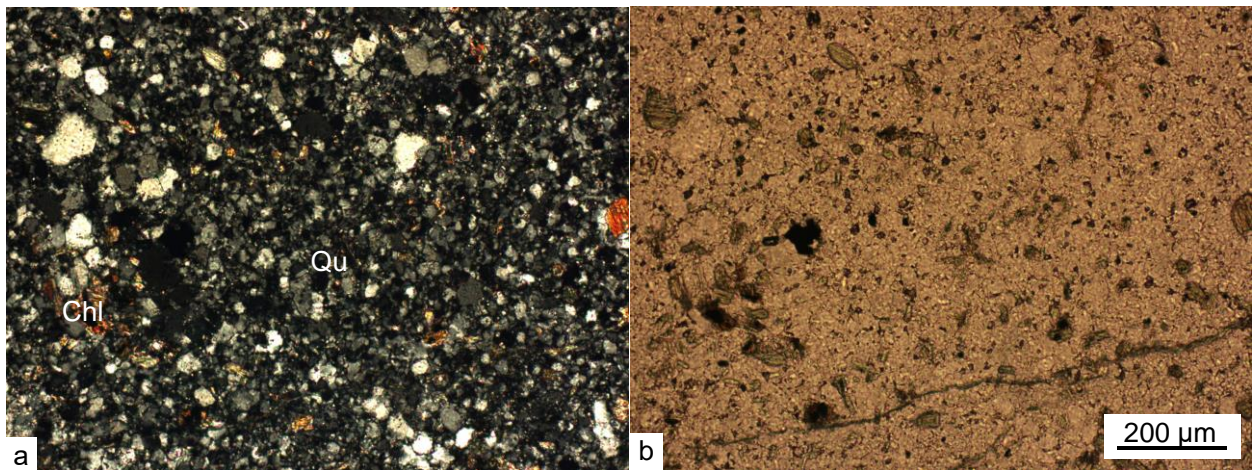


Figure 3.6. Substantially silicified sandstone with chlorite (samp. 565-3).

a – nichols are crossed, b – nichols are parallel

Carbonate-quartz veining is widespread. The veins are differently oriented, with a thickness from 1 mm to the first centimeters, with clear contacts. Streaks are characterized by striped, combed, sometimes croustifying and stylolite textures, rarely in the central parts of the veins there are cavities made with a quartz brush. Quartz veins from transparent to milky white and grey, sometimes zonal. With a dense network of veins, we can talk about vein hydrothermal breccias (Fig. 3.7, Fig. 3.8). In such

breccias, fragments of granodiorites or sandstones are not rounded, not ordered in size, the ratio of fragments to vein cement varies significantly. Part of the breccias is cataclased, which leads to the rupture of veins with the formation of carbonate-quartz fragments, while the fragments of rocks decrease in size, roll over.

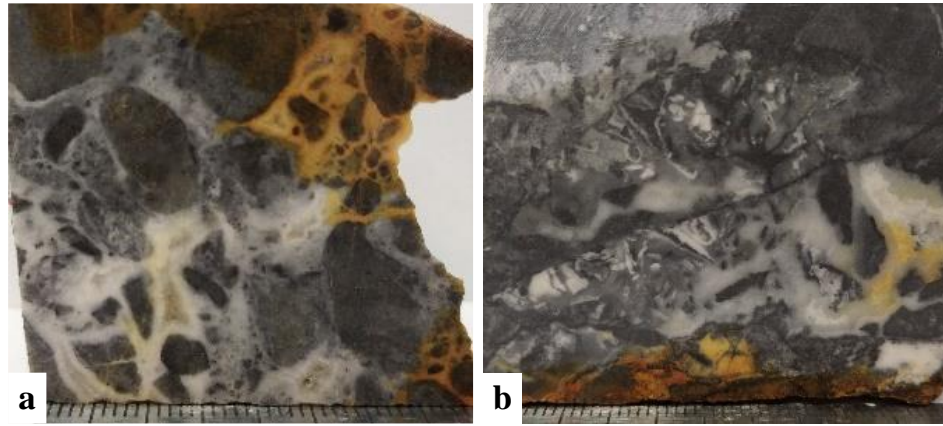


Figure 3.7. Hydrothermal breccias, Sedlovinnaya ore zone

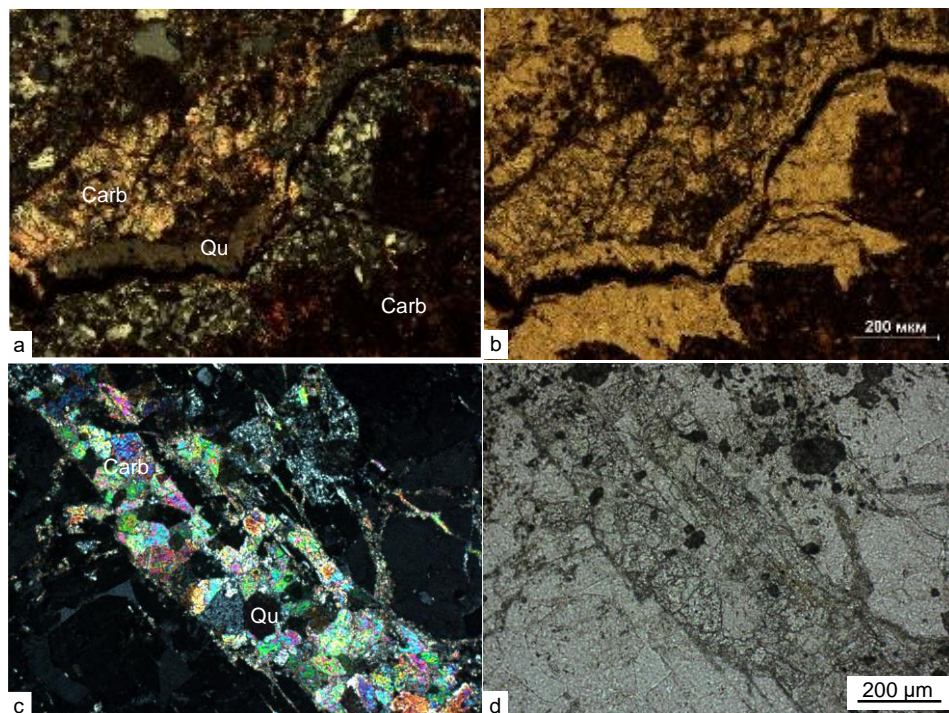


Figure 3.8. Carbonate-quartz veins in metasomatites (samp. 2865-035)

a, c – nicols crossed, b, d – nicols parallel

Summing up, we note that the earliest process is chloritization, which manifests itself in the replacement of biotite and hornblende with chlorite. As is known, this low-temperature autometamorphic process often completes the formation of intrusions.

Based on the nature of the metasomatic transformation of the host granodiorites described above, there is reason to assert that the composition of the metasomatites of the Kutyn deposit is represented by minerals (sericite, carbonate, quartz, pyrite), the mineral-forming substance of which is borrowed from the rock-forming minerals of granodiorites undergoing metasomatoses processes. The mechanism of such a process was developed in detail by Professor V.F. Barabanov for the greisenization process on the example of the near-field substitution of granodiorite in contact with quartz-wolframite veins (Wolfram..., 1996). According to the petrographic studies performed, in the process of plagioclase sericitization, carbonate constantly appears, representing the involvement of calcium in the released anorthite component of plagioclase (No. 40). When biotite is replaced with sericite, iron is released, which is realized in the form of pyrite. Sericitization of amphibole leads to the release of Mg, which is part of the newly formed carbonate. Unlike the above-mentioned greisenization process, where the carbonate is represented by calcite, here it corresponds to the minerals of the dolomite-ankerite series, in which Mg and Fe are realized, released during the replacement of biotite and amphibole. The difference in the composition of mineral associations of the greisenization process (quartz – muscovite – pyrite – fluorite) (Wolfram..., 1996) and the studied berezites (quartz – sericite – carbonate – pyrite) with a similar composition of the host rocks, it is primarily due to the difference in the composition of metasomatizing fluids – $H_2O + F$ in greisens and $H_2O + CO_2$ in berezites, as well as in the crystallization temperature.

It is obvious that sericitization and carbonation of plagioclase leads to the release of Na. The insignificant presence of newly formed albite can be explained by the reverse reaction of the substitution of sericite with albite in the lower more heated horizons. In the case of such a reaction, the volume of newly formed minerals is greater than the volume of the substituted ones, therefore such a scenario is possible under decompression conditions achieved due to the porosity of the external halos of berezitization. Probably, paragenesis with albite replacing sericite can be assumed at the Kutyn deposit at some distance from the studied metasomatites, as described at the Nezhdaninsky gold deposit in Yakutia (Bortnikov et al., 2007).

Thus, the main newly formed minerals of metasomatites are quartz, sericite, carbonate of the ankerite-dolomite series, which makes it possible to attribute the studied metasomatites to the berezite formation (Zharikov et al., 1998).

Chapter 4. Geochemical characteristics of granodiorites of the Birandjinsky massif and metasomatites

4.1. Geochemical features of granitoids of the Birandjinsky massif

The chemical composition of rocks and ores was studied by X-ray spectral silicate analysis, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma ICP-AES, mass spectrometry with inductively coupled plasma ICP-MS at the analytical laboratory of VSEGEL.

The Kutyn deposit is spatially connected with the Birandjinsky intrusive of the Ulban complex, belonging to the gabbro-granodiorite-leucogranite formation. These rocks belong to the normal range of alkalinity with a slightly increased content of alkalis, especially K (Table 4.1, Table 4.2). According to the type of alkalinity, they are potassium-sodium. The ratio of shaped elements and alkalis allows us to attribute rocks to the high-potassium calc-alkaline series (Fig. 4.1, Fig. 4.2). According to the ratio of aluminium and alkalis in the diagram in coordinates A/NK and A/CNK, granitoids fall into the plumasite field (Fig. 4.3).

Table 4.1. The petrochemical composition of the rocks of the Ulban complex (according to Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978, with additions by the author)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	50,72	50,00	58,77	62,6	62,7	66,90	71,21	70,82	61,11	64,39
TiO ₂	1,11	1,16	0,76	0,95	0,92	0,73	0,43	0,59	0,59	0,59
Al ₂ O ₃	15,26	19,11	16,75	14,12	13,41	13,78	13,45	13,27	15,92	16,05
Fe ₂ O ₃	3,81	3,29	2,81	1,90	2,12	1,25	1,00	1,71	4,78	4,88
FeO	7,19	6,49	4,54	4,29	3,95	2,77	2,61	1,80	-	-
MnO	0,14	0,16	0,13	0,09	0,12	0,05	0,06	0,06	0,09	0,09
MgO	10,23	9,49	5,49	4,37	4,18	2,51	1,89	1,45	2,60	2,63
CaO	7,89	5,09	2,95	3,26	3,13	1,92	1,33	0,97	4,14	4,17
Na ₂ O	2,35	2,92	3,48	3,28	2,98	3,42	3,37	3,78	3,02	3,05
K ₂ O	0,44	1,12	2,71	3,16	3,38	4,44	4,16	4,88	3,37	3,41
H ₂ O ⁺	0,80	1,05	0,90	0,34	0,23	0,09	0,51	-	-	-
P ₂ O ₅	0,24	0,13	0,16	0,39	0,23	0,25	0,14	0,22	0,16	0,16
CO ₂	0,18	0,15	0,17	-	2,40	-	0,19	-	-	-
SO ₃	0,02	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-
L.O.I.	-	-	-	1,33	-	1,83	-	0,77	-	-
Sum	100,38	100,16	99,62	100,08	99,75	99,94	100,36	100,32	95,77	99,41

Notes: 1, 2 – gabbrodiorite, 3 – diorite, 4 - quartz diorite, 5 – granodiorite, 6 – granodiorite-porphry, 7, 8 – hornblende-biotite granite, 9, 10 – granodiorites of the II phase of the Birandjinsky massif.

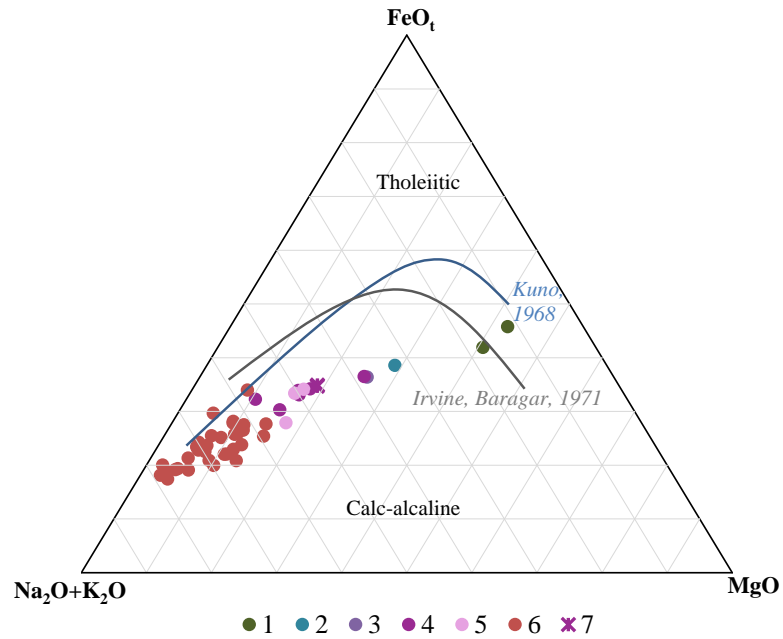


Figure 4.1. The position of the rock composition points of the Ulban complex (according to Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978; Kislyakov et al., 2001 with additions by the author) in the diagram AFM (Kuno, 1968; Irvin, Baragar, 1971). 1 – gabbro-diorites, 2 – diorites, 3 – quartz diorites, 4 – granodiorites, 5 – granodiorite-porphiry, 6 – granites, 7 – granodiorites of the II phase of the Birandjinsky massif

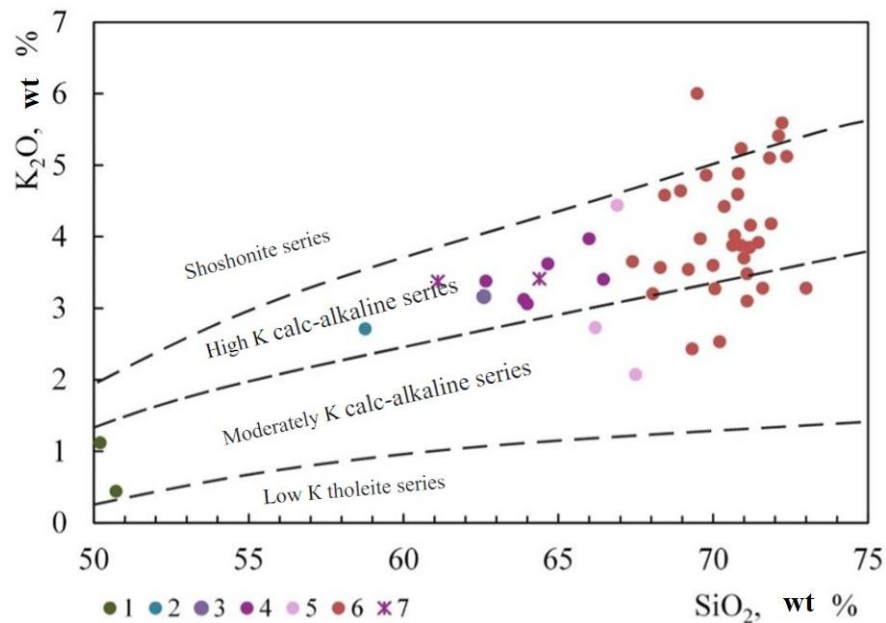


Figure 4.2. The position of the rock composition points of the Ulban complex (according to Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978; Kislyakov et al., 2001 with additions by the author) on the K_2O – SiO_2 diagram of the separation of series of igneous rocks by potassium content (Peccerillo, Taylor, 1976).

1 – gabbro-diorites, 2 – diorites, 3 – quartz diorites, 4 – granodiorites, 5 – granodiorite-porphiry, 6 – granites, 7 – granodiorites of the II phase of the Birandjinsky massif

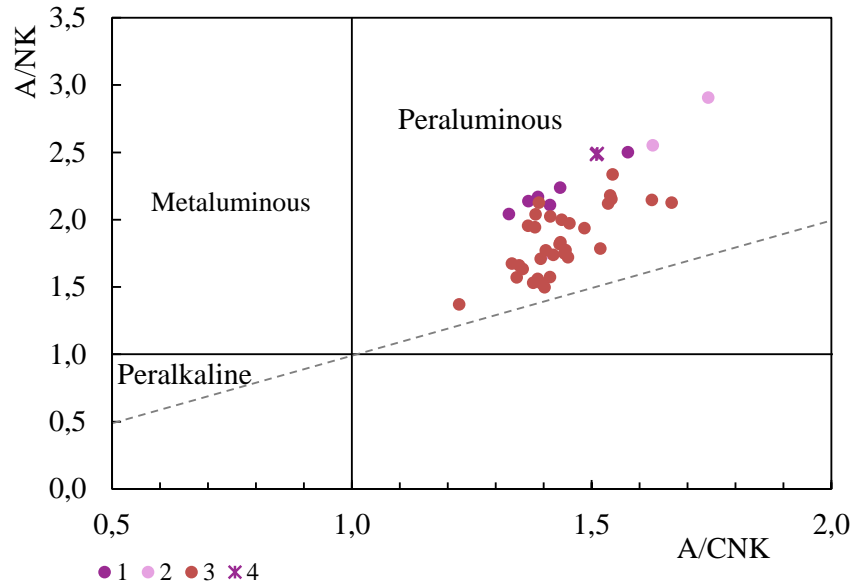


Figure. 4.3. The position of the points of the composition of granitoids of the Ulban complex (according to Kharitonychev, Vikhlyantsev, 1978; Kislyakov et al., 2001 with additions by the author) on the diagram Shand, 1943. $A/CNK = (Al_2O_3 / (CaO + Na_2O + K_2O))$ and $A/NK = Al_2O_3 / (Na_2O + K_2O)$. 1 – granodiorites, 2 – granodiorite-porphry, 3 – granites, 4 – granodiorites of the II phase of the Birandjinsky massif

Geodynamic conditions of rock formation were estimated using generally accepted discrimination diagrams (Pearce et al., 1984; Harris et al., 1986) (Fig. 4.4). As will be shown below, the content of Y and Nb in metasomatites is comparable to the contents in granodiorites. The concentration of Rb in metasomatites is higher than in the initial granodiorites, however, even the increased contents fall into the same field with the compositions of unchanged granodiorites. This made it possible to put on the diagrams, in addition to the points of the composition of granodiorites, the compositions of metasomatites developing along them.

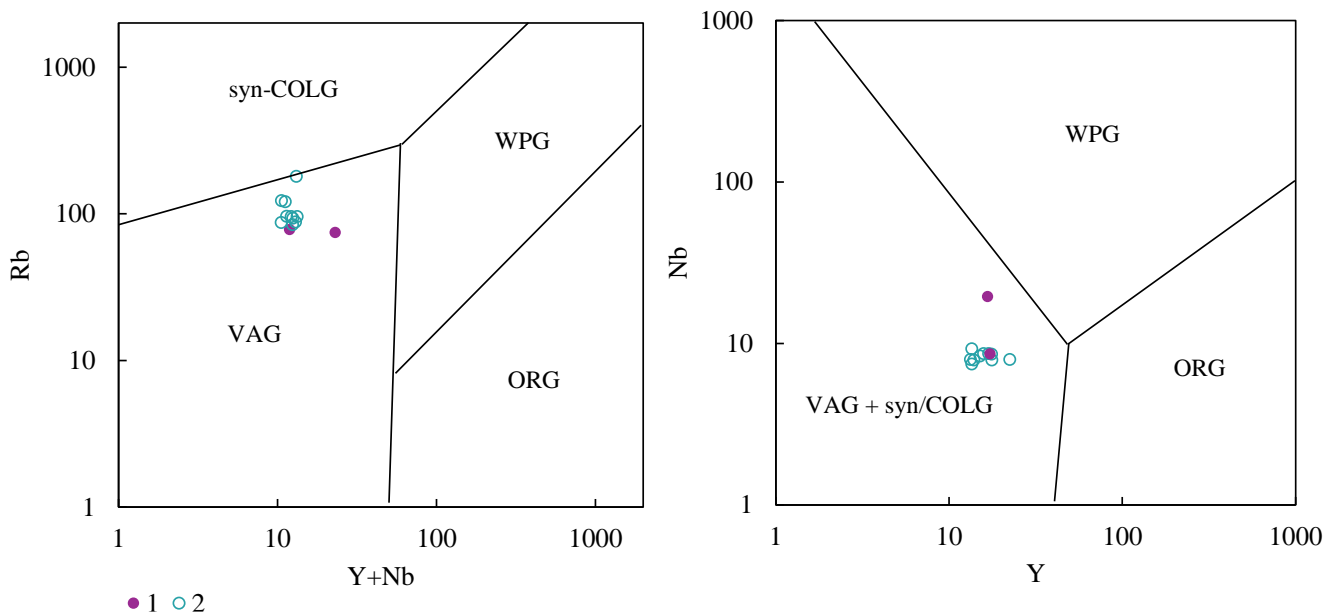


Figure 4.4. The position of the points of the granodiorites of the II phase of the Birandjinsky massif and metasomatites on them on geodynamic diagrams (Pearce et al., 1984; Harris et al., 1986) 1 – granodiorites, 2 – metasomatites on granodiorites

The contents of some rare elements (Rb, Y, Nb) indicate volcanic arc or collision conditions of formation (Fig. 4.4). However, it should be noted that the magmatism of the environments of transform continental margins is characterized by wide variations in the content of rare elements associated with the mixing of various magma sources (Khanchuk, 2000).

4.2. Geochemical features of metasomatites

Samples with varying degrees of metasomatic changes and not containing quartz-carbonate veins were selected for petrochemical studies of metasomatites. The samples are represented by a number of metasomatites from slightly modified granodiorites with chlorite and dolomite (sample 1511-075) to fully developed carbonate-sericite-quartz berezites (samples 558, 558/5), as well as metasomatized rocks of the dyke complex (samples 2-2, 3-1).

The study also included the results of the analysis of composite samples of geotechnological mapping (GTM) grouped by lithotypes and represented by berezites by granodiorites (20 samples) and sandstones (27 samples) (Appendixes 1 and 2). The chemical composition of GTM samples was analyzed by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma ICP-AES with preliminary fusion with lithium metaborate (16 elements) and inductively coupled plasma ICP-MS mass spectrometry with preliminary multi-acid decomposition of samples (48 elements) ("SGS Vostok Limited"). The contents of precious metals (Au, Ag) were determined by assay method ("SGS Vostok Limited"), sulfur - by atomic emission spectroscopy (chemical analytical laboratory, JSC "Polymetal Engineering").

As can be seen from Table 4.2, the petrochemical difference between metasomatites and granodiorites consists in a reduced content of Al_2O_3 , Na_2O (with the exception of one analysis) and an increased content of K_2O . Metasomatites in the rocks of the dike complex are distinguished by lower SiO_2 and K_2O contents and higher TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , which reflects the more basic composition of the protolith.

Metasomatites are characterized by elevated concentrations of Ag, As, Sb, Cu, Pb, W, Co, Ni (Table 4.2). The relatively high contents of Te and Bi in individual samples indicate an extremely uneven distribution of minerals of these elements in the rock. Indeed, tellurides are developed in a limited way, bismuth minerals have not been observed by us.

The gold content positively correlates with Ag, As, Sb, Te, Bi, Cu, Pb, which is confirmed in the minerals of productive associations of the deposit.

Table 4.2. The content of petrogenic and rare elements in granodiorites, metasomatites on granodiorites and by rocks of the dyke complex of the Kutyn deposit

Sample	348	349	1511-075	0521-042	3209-083	0509-037	558	558/5	2-2	3-1	
Rock	Granodiorites		Metasomatites							on the rocks of dike complex	
			on granodiorites								
Ore zone	Geophyzicheskaya						Djuaty		Geophyzichesk.		
Depth, m	72	114	76	45	72	44	93	95	2	2	
Component, wt. %											
SiO ₂	61,11	64,39	61,48	63,42	63,78	62,81	62,81	63,29	56,31	44,97	
TiO ₂	0,59	0,59	0,60	0,61	0,61	0,61	0,52	0,52	1,00	1,24	
Al ₂ O ₃	15,92	16,05	15,65	14,85	15,12	14,46	13,79	14,06	19,03	12,32	
Fe ₂ O ₃	4,78	4,88	4,83	4,66	4,88	5,03	4,25	4,51	8,15	12,32	
MnO	0,09	0,09	0,10	0,08	0,09	0,09	0,06	0,06	0,26	0,26	
CaO	4,14	4,17	3,80	3,61	4,17	4,07	3,44	3,45	3,85	7,98	
MgO	2,60	2,63	2,75	2,39	2,51	2,67	1,42	1,42	3,86	13,98	
Na ₂ O	3,02	3,05	3,60	3,05	3,02	3,00	1,27	1,20	1,69	0,43	
K ₂ O	3,37	3,41	3,69	3,67	3,69	3,82	4,81	5,10	0,87	1,79	
P ₂ O ₅	0,16	0,16	0,15	0,13	0,13	0,14	0,16	0,15	0,19	1,03	
L.O.I.	-	-	-	-	1,94	-	-	-	4,97	3,60	
Sum	95,77	99,41	96,63	96,48	99,93	96,69	92,53	93,75	100,00	99,92	
Element, ppm											
Ba	396	401	477	368	423	435	428	425	338	272	
Sr	231	236	232	189	239	214	127	119	257	177	
Rb	74,9	78,3	87,4	84,5	93,4	96,3	121	123	32,0	57,4	
Co	12,1	12,7	9,36	10,6	10,6	12	12,2	11	14,5	34,4	
Cr	72	75	150	146	186	169	53,9	54,1	33,7	821	
Ni	15,4	16,4	13,3	16,4	16,1	17,4	15	14,2	3,26	201	
V	115	129	112	116	113	110	89,7	93,1	182	255	
Zn	42,8	50,4	46,7	48,2	48,7	50,7	56,1	51,8	78,4	201	
Cu	19,9	22,6	5,09	6,68	14,3	18,4	68,2	64	14,2	6,21	
As	294	272	23,6	19,2	26,9	13	1890	1840	3,9	15,2	

Sample	348	349	1511-075	0521-042	3209-083	0509-037	558	558/5	2-2	3-1
Ag	0,057	0,07	0,30	0,23	0,25	0,34	0,9	0,76	0,21	0,21
Sn	1,2	1,6	0,72	0,79	1,43	2,05	2,08	1,63	1,70	2,81
Sb	8,07	9,28	6,27	11,0	19,8	8,12	31,9	29,2	0,88	7,79
Bi	0,89	0,53	1,02	0,05	0,18	0,15	0,78	0,74	<0,1	0,22
Zr	124	115	110	130	139	111	123	108	153	356
Hf	3,62	3,3	3,11	3,18	4,15	2,79	3,26	2,72	3,79	8,50
Nb	19,5	8,62	7,44	9,27	8,36	8,64	7,95	7,88	7,64	7,30
Y	16,7	17,2	13,5	13,5	15,1	15,8	13,3	13,9	22,8	24,9
Mo	2,7	4,77	14,6	8,03	6,0	7,66	3,69	5,13	0,6	<0,6
Pb	15,7	17,7	17,6	19,4	24,2	20,9	17,5	16,1	14,1	41,4
Ga	16,5	16,8	15,9	18,7	16,9	18	15,7	14,2	20,1	18,9
W	6,89	6,46	3,59	2,91	2,49	3,33	52,4	49,7	<0,5	<0,5
Th	8,3	8,86	9,89	9,14	10,4	9,4	10,5	11,3	5,38	11,0
U	2,92	3,09	3,63	3,2	6,11	3,11	4,62	3,94	1,01	3,21
La	23,2	22,9	22,4	21,5	23,2	24,3	23,6	23,7	22,3	70,7
Ce	42,9	42,7	41,4	40,0	47,0	43,6	44,0	46,4	40,5	153
Pr	5,74	5,52	4,32	4,16	4,78	5,01	5,31	5,00	5,20	19,6
Nd	18,8	15,6	13,9	13,6	16,5	16,4	15,1	17,6	21,8	85,2
Sm	3,67	2,95	3,30	2,34	3,87	3,26	2,33	2,15	3,37	14,1
Eu	0,65	0,77	0,61	0,82	0,54	0,66	0,82	0,55	1,34	3,37
Gd	3,10	3,27	2,35	2,98	2,77	2,42	3,16	2,34	3,94	9,76
Tb	0,50	0,43	0,37	0,41	0,61	0,45	0,51	0,56	0,47	1,11
Dy	2,74	3,54	2,41	2,99	2,45	2,70	2,30	2,17	3,51	5,72
Ho	0,71	0,55	0,60	0,53	0,61	0,47	0,55	0,49	0,72	1,00
Er	1,91	1,75	1,63	1,67	1,91	1,55	1,29	1,63	2,39	2,63
Tm	0,26	0,21	0,23	0,15	0,31	0,23	0,17	0,14	0,28	0,28
Yb	1,46	1,20	1,51	1,10	1,37	1,49	1,20	1,10	2,67	2,04
Lu	0,23	0,26	0,14	0,23	0,21	0,18	0,20	0,15	0,33	0,23
REE	106	102	95,2	92,5	106	103	101	104	109	369
LREE	94,96	90,4	85,9	82,4	95,9	93,2	91,2	95,4	94,5	345,9

Sample	348	349	1511-075	0521-042	3209-083	0509-037	558	558/5	2-2	3-1
HREE	10,9	11,2	9,24	10,1	10,2	9,49	9,38	8,58	14,31	22,76
LREE/HREE	8,70	8,07	9,30	8,19	9,36	9,82	9,72	11,12	6,61	15,20
Eu/Eu*	0,59	0,76	0,67	0,95	0,51	0,72	0,93	0,75	1,13	0,88
La _N /Lu _N	10,50	9,17	16,66	9,73	11,50	14,05	12,28	16,45	7,04	32,18
La _N /Yb _N	10,81	12,98	10,09	13,30	11,52	11,10	13,38	14,66	5,68	23,63
Gd _N /Yb _N	1,74	2,23	1,27	2,22	1,65	1,33	2,15	1,74	1,20	3,92
K/Rb	375	363	352	362	329	331	331	346	228	260
K/Ba	70,9	70,9	64,5	83,1	72,7	73,2	93,7	100	21,56	54,80
Rb/Sr	0,32	0,33	0,38	0,45	0,39	0,45	0,95	1,03	0,12	0,32
Ti/V	30,8	27,4	32,1	31,5	32,4	33,2	34,8	33,5	33,04	29,18
U/Th	0,35	0,35	0,37	0,35	0,59	0,33	0,44	0,35	0,19	0,29

Despite the similar rare element composition, metasomatites inherit the geochemical features of the protolith: metasomatites on granodiorites in comparison with metasomatites on sandstones (Appendix 2) differ in higher concentrations of Rb, V, Cr (Krasnyukova et al., 2022).

The rare–element composition of metasomatites in the rocks of the dyke complex is characterized by a reduced content of Rb, As, Mo, W, and an increased content of Co, V, Zn, Zr, which is also due to the features of the protolith composition. The composition of the two studied samples of metasomatites by dikes is contrasted by Cr, Ni: their content differs by orders of magnitude.

Rare earth elements (REE) concentrations in metasomatites by granodiorites reach 106 ppm, enrichment with light lanthanides is noted ($La_N/Yb_N = 10,09 - 14,66$), and the highest values of the La_N/Yb_N -ratio correspond to the most metasomatically altered rocks. Naturally, the distribution spectrum of REE demonstrates a negative slope with a predominance of light REE over heavy ones. There is a negative Eu anomaly on the spectra (from 0.51 to 0.95, on average 0.73). Sometimes there is an M-type tetrad-effect with a convex profile. The tetrad effect is associated with the interaction of the melt with high-temperature aqueous fluids and hydrothermal solutions (Lee et al., 1994; Irber, 1999; Tang, Liu, 2002; Skublov, 2005) (Fig. 4.5). The REE distribution spectrum of metasomatites is probably partially inherited: accumulation level, slope, Eu-anomaly is characteristic of granodiorites, but the nature of the distribution of heavy REE indicates their mobility in the hydrothermal-metasomatic process. Probably, in the process of metasomatism, for example, during carbonatization of plagioclase and hornblende, REE was redistributed into newly formed carbonates, phosphates (monazite, xenotime, apatite), the discovery of dissakisite-(Ce) was noted.

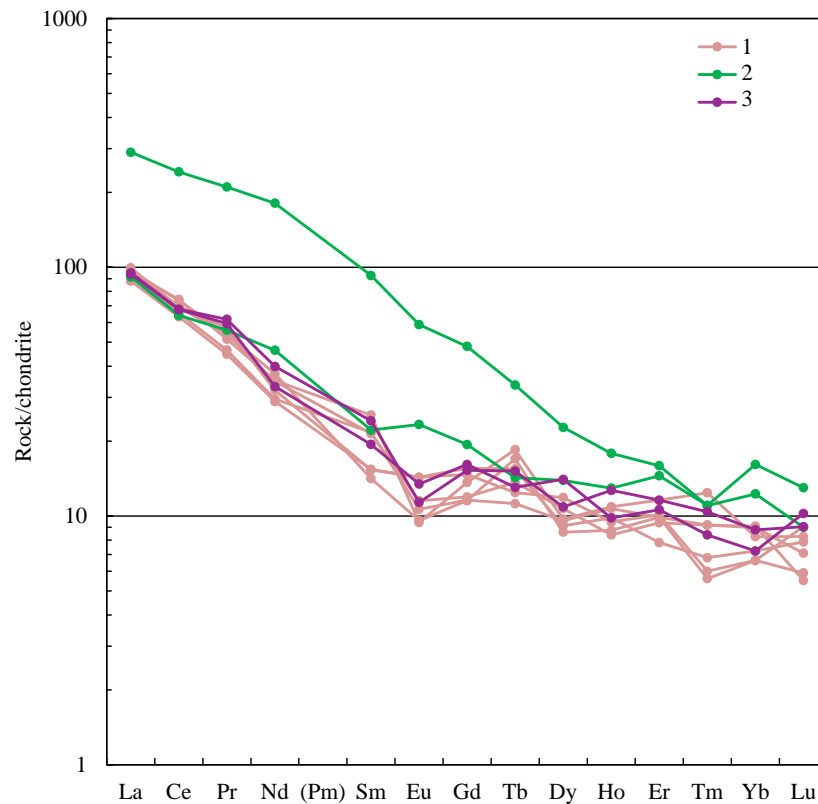


Figure 4.5. Spectrum of REE distribution in granodiorites and metasomatites normalized to chondrite (Sun, McDonough, 1989)

1 – metasomatites on granodiorites, 2 – metasomatites on rocks of the dyke complex, 3 – granodiorites

REE concentrations in metasomatized rocks of the dyke complex differ in higher values – up to 370 ppm. The nature of the spectrum is probably also inherited: a reduced negative or weak positive Eu anomaly indicates a more basic composition of the original rock.

To assess changes in the chemical composition of rocks during metasomatism, the mass balance was calculated (according to Bulakh, 1995). For the samples reduced to 100%, the numbers of cation atoms per 1 nm^3 were calculated using the formula $N_i = RP\rho$, where R is the transition coefficient for oxides, P is the oxide content by wt%, ρ is the density of the rock g/cm^3 . To estimate the mass balance, the value of ΔN is calculated – the difference between the N_i of the metasomatite and the source rock. The average densities of unchanged granodiorite (2.59 g/cm^3) and metasomatites by granodiorite (2.62 g/cm^3) were used in the calculation. Determination of the sample density was carried out in the laboratory of engineering geology of JSC Polymetal Engineering. The carbon content is calculated based on the carbonate content in the sample.

As can be seen from Fig. 4.6, in the process of metasomatism, a significant addition of K and CO_2 occurs, Mg, Ca, Fe are redistributed, Si, Al and Na are removed, and the $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratio also increases. Based on the transformations of rock-forming minerals, it can be assumed that the wallrock

changes are formed as a result of carbon dioxide metasomatism, which is accompanied by the removal of silica and its subsequent deposition in veins.

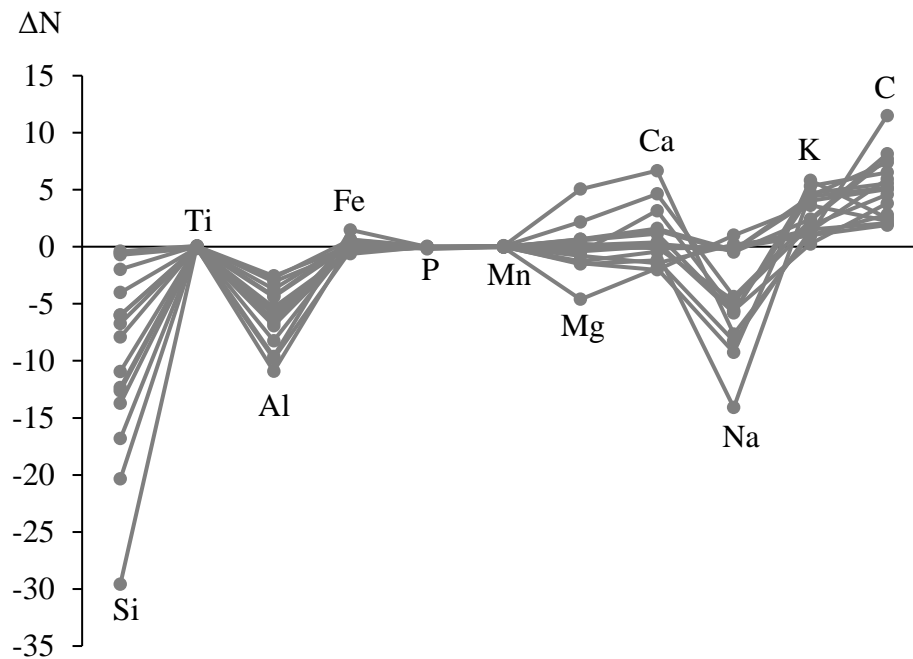


Figure 4.6. Behavior of petrogenic elements under metasomatic changes in the granodiorites of the Kutyn deposit

ΔN is the difference between Ni (the number of atoms per 1 nm^3) of metasomatite and the source rock

To assess the degree of change in the trace element composition of granodiorites and sandstones during berezization, accumulation coefficients were calculated, representing the ratio of the element content in ore-bearing metasomatite to its content in unchanged rock.

As can be seen from Fig. 4.7 and Fig. 4.8, the change in the trace element composition during berezization consists in the removal of Ba and Sr elements that are isomorphically included in plagioclase, and the accumulation of ore elements reflecting the mineral associations of native gold - Ag, Bi, Cu, Zn, Sb, As, S (Krasnyukova et al., 2022). During berezization, Th and U are characterized by inert behavior and are concentrated in their own minerals or pyrite (Arbuzov, Rikhvanov, 2009), which is indirectly confirmed by the fairly wide distribution of accessory thorite in the studied metasomatites.

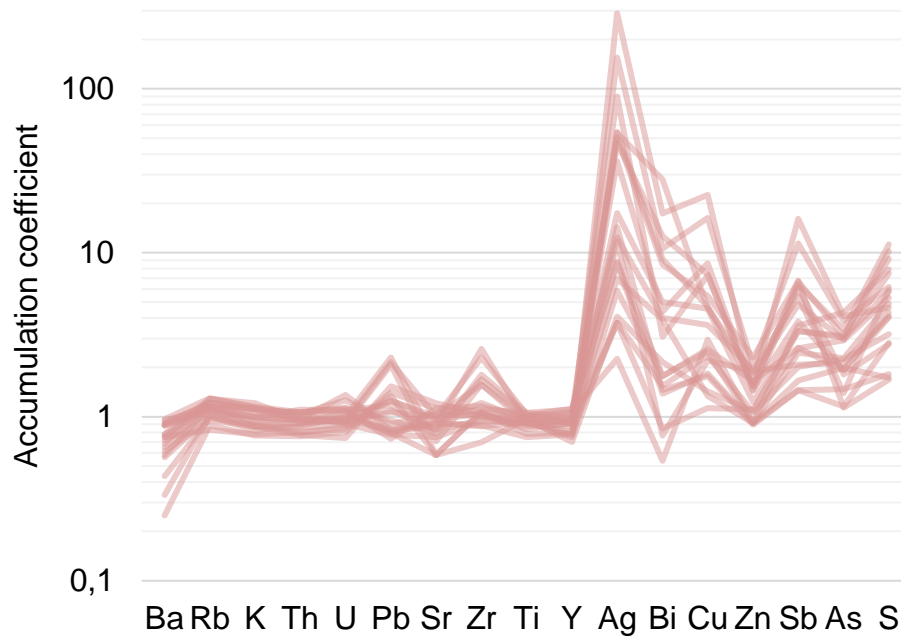


Figure 4.7. Change in the microelement composition of granodiorites during berezization (accumulation coefficient - the ratio of the element content in ore-bearing metasomatite to its content in unchanged rock)

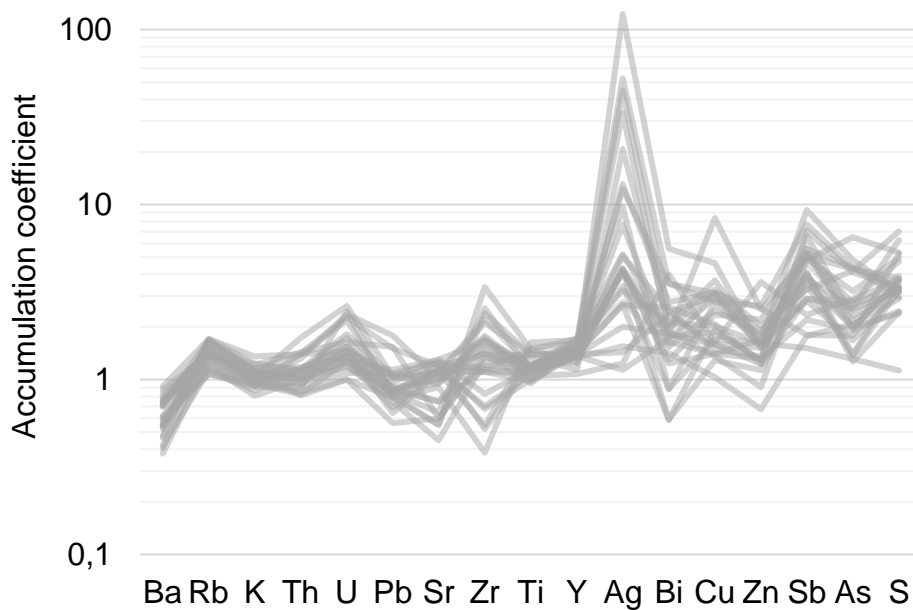


Figure 4.8. Change in the microelement composition of sandstones during berezization (accumulation coefficient - the ratio of the element content in ore-bearing metasomatite to its content in the least modified sandstone)

Thus, to assess metasomatic changes in rocks, K/Ba-, Rb/Sr-ratios can be used, which increase from 70.9 and 0.32 in unchanged granodiorite to 100.0 and 1.03 in berezite, respectively. As is known, it is customary to use these indicator relations to assess the degree of crystallization differentiation of granitoids (Syritso, 2002). However, these same relations evolve significantly in hydrothermal processes associated with gold mineralization (Kerrick, Fryer, 1988; Bortnikov et al., 2007).

Chapter 5. Mineralogy of metasomatites of the Kutyn deposit

5.1 Mineral composition of rocks and metasomatites

To study ore mineralization, representative samples of sericite-carbonate-quartz metasomatites on sandstones and granodiorites with varying degrees of quartz and carbonate-quartz veining development were selected from the ores of the Sedlovinnaya, Geofyzicheskaya, Juaty-2, Perevalnaya, Rodnikivaya, and Ityl zones. The samples are represented by kerns from depths up to 140 m and include both significantly oxidized and ores unaffected by hypergenic processes. The collection of metasomatites is complemented by samples of slightly modified granodiorites and sandstones.

The total mineral composition of metasomatite samples was determined by X-ray phase analysis (XRD), which was carried out on a Bruker D8 Advance diffractometer with a cobalt anode (Polymetal Engineering JSC). Shooting conditions: voltage 35 kV, current 40 mA, measuring range from 4 to 80 2θ , step 0.02 2θ , accumulation time at the point 0.75 s, gap 0.6 mm. Mineral phases were identified in the EVA program, quantitative analysis by the Rietveld method (Rietveld, 1969) was carried out in the Topas program.

The newly formed minerals chlorite, illite, carbonates (ankerite-dolomite series and less often calcite), pyrite (Fig. 5.1) were established by the XRD method.

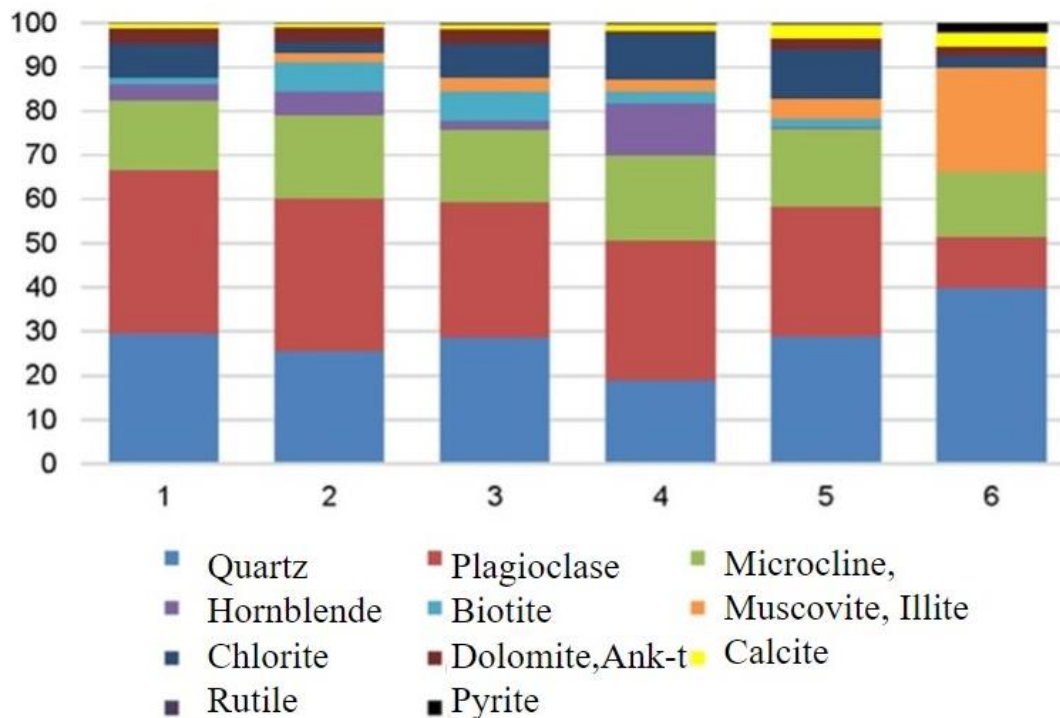


Figure 5.1. Mineral composition of metasomatites by granodiorites

Studies of polished sections in reflected light and sections in transmitted light were carried out using a Zeiss Axiomager2 Axioplan polarization microscope. Studies of the features of the internal structure and composition of minerals and ores were carried out on a Hitachi S-3400N scanning electron microscope with an Oxford Instruments X-Max 20 energy dispersion spectrometer with a Si semiconductor detector at the Geomodel Resource Center of St. Petersburg State University. Shooting conditions: accelerating voltage of 20 kV, probe current of 1.8 nA, the duration of direct accumulation of the spectrum was 30 seconds (analyst N.S. Vlasenko).

Mica. According to the results of microprobe analysis, micas are represented by fine-scaled sericite, in which there is no paragonite component, relict micas correspond to magnesian annites (Fig. 5.2).

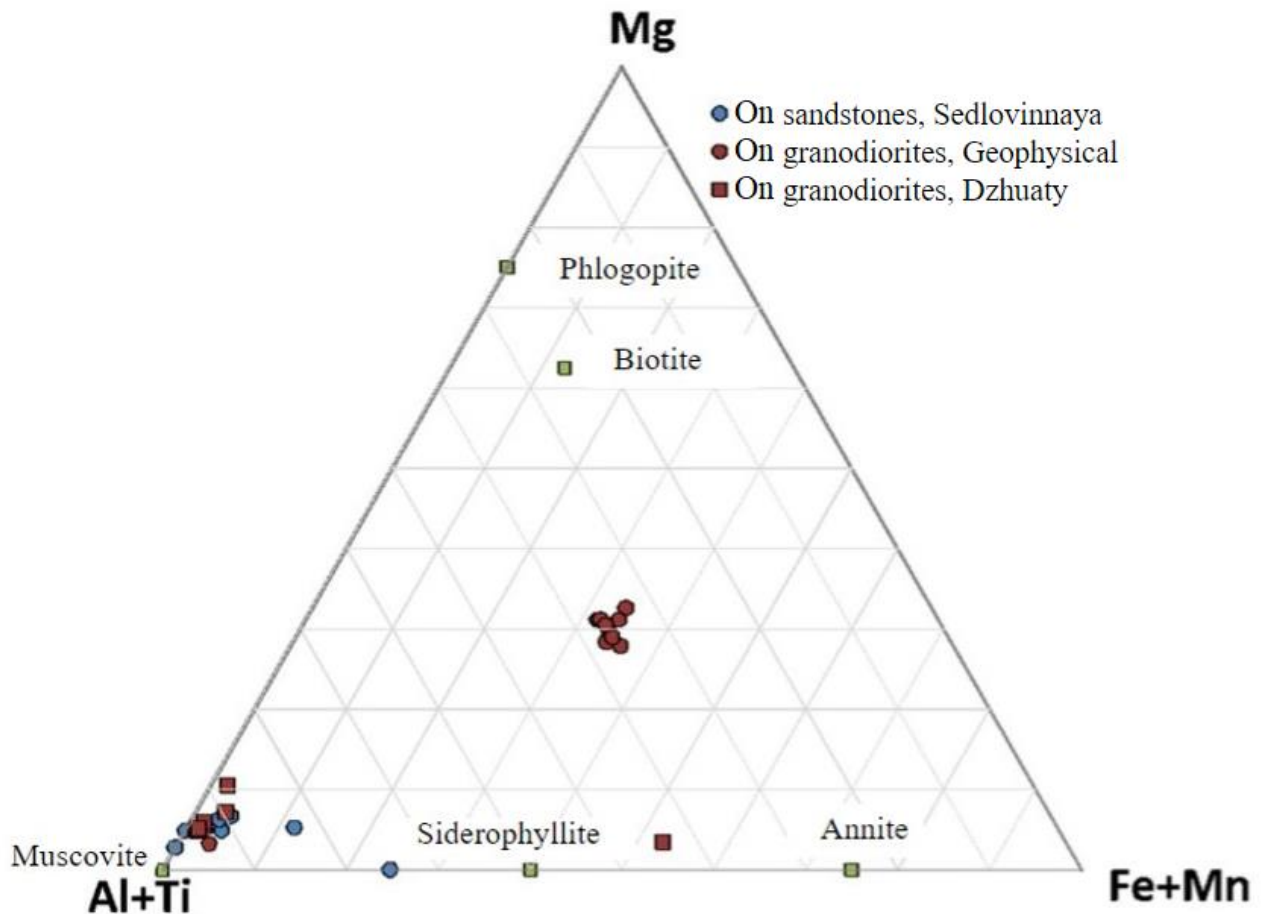


Figure 5.2. Mica composition in metasomatites on granodiorites and sandstones

To clarify the composition and structure of sericite, X-ray phase analysis of oriented, saturated with ethylene glycol, heated at 400 and 550°C preparations of fraction <2 microns was carried out (Moore, Reynolds, 1997).

On the diffractogram of the oriented preparation, a wide, slightly asymmetric peak with a slightly more gentle left shoulder is observed in the region of $10\ 2\theta$, which indicates the presence of illite – mica

with a deficiency of interlayer cations (Bulakh et al., 2014) (Fig. 5.3). When saturated with ethylene glycol, a shift of 10° -peak is not observed, however, a small gentle hump appears in the region of $6\ 2\Theta$, and also expands (bifurcates) peak (002), which indicates the presence of not only illite in the sample, but also a small amount of illite-smectite.

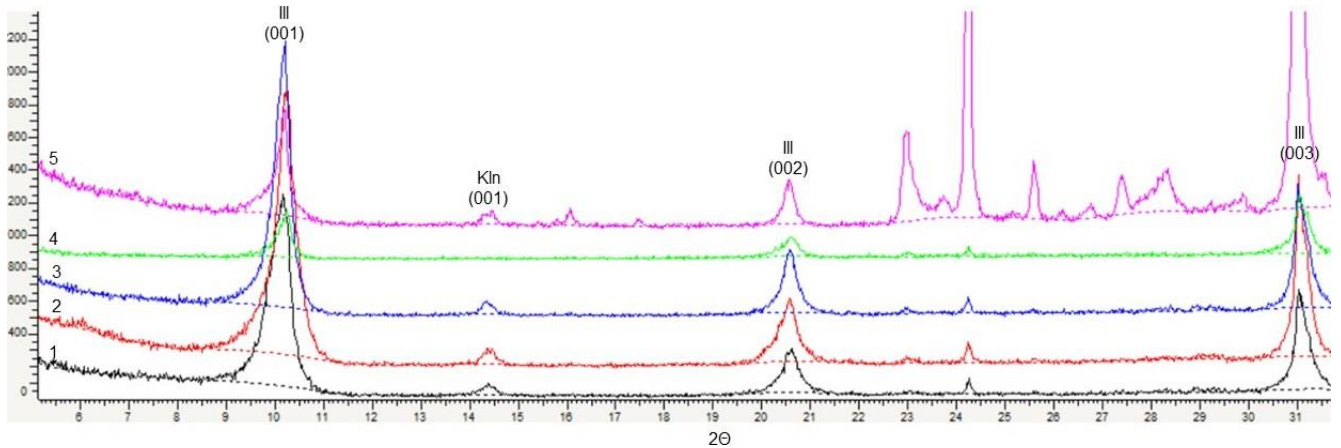


Figure 5.3. Fragments of diffractograms of oriented (1), saturated with ethylene glycol (2), calcined at 400 (3) and 550°C (4), undirected (5) preparations of fraction <2 microns of the technological ore sample confirming the presence of illite (Ill) and kaolinite (Kln).

The ratio of peak intensities (001) and (002) is about $1/3$ and may indicate the predominance of Al over Fe and Mg in octahedral layers (Środoń, Eberl, 1984).

To assess the degree of crystallinity of illite, the Kubler index (Kübler, 1968) is used, which is the value of the peak width by $10\ \text{Å}$ in angular degrees at its half-height. For the studied sample, the Kubler index = 0.54.

Also, when studying the fraction <2 microns among layered silicates, kaolinite was determined, the distinctive feature of which is the disappearance of the reflex (001) in the region of $14\ 2\Theta$ when heating the sample at 550°C (Fig. 5.3).

Tourmaline. In metasomatites on sandstones, tourmaline of short-dravite composition are found, forming radially radiant aggregates and composing veins. In large tourmaline crystals, oscillatory zonality associated with variations in the content of Fe and Mg was noted (Fig. 5.4, Fig. 5.5).

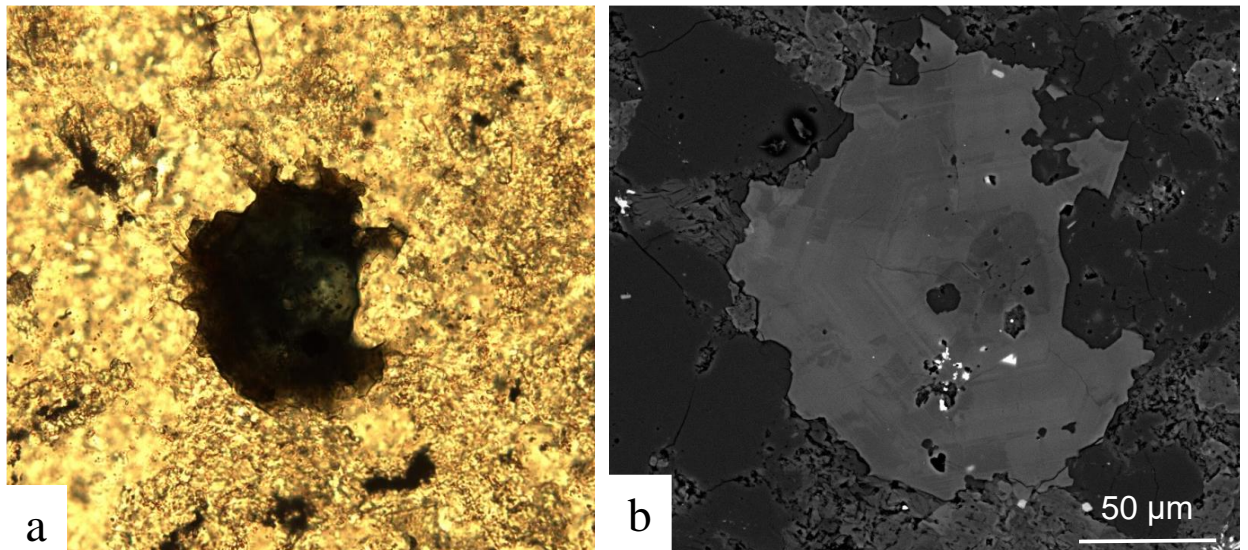


Figure 5.4. Zonal tourmaline crystal
a – photo in transmitted light, b – BSE-image

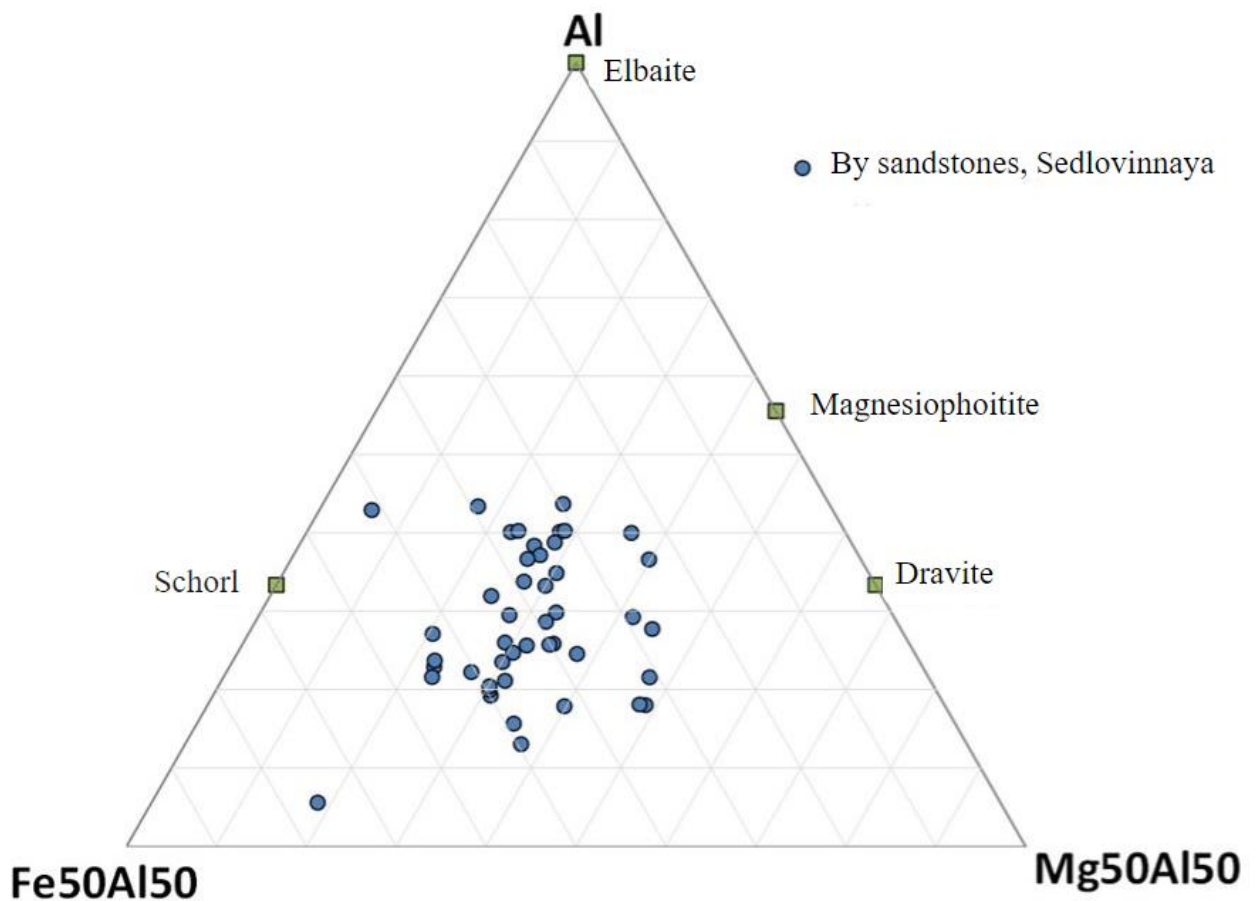


Figure 5.5. The composition of tourmaline (diagram by Henry, Guidotti, 1985)

Carbonates. Carbonates are widely distributed both in metasomatites and in veins. The most widely represented carbonates of the dolomite-ankerite series (Fig. 5.6), which are associated with the

minerals pyrite-arsenopyrite, gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite and telluride associations, are often idiomorphic, the observed oscillatory zonation is due to variations in the content of Fe and Mg. The Fe content in the carbonates of the dolomite-ankerite series varies from lower threshold values to 19.7 wt. %, Mg – from 5.4 to 15.2 wt. %, Ca – from 18.6 to 28.5 wt. %.

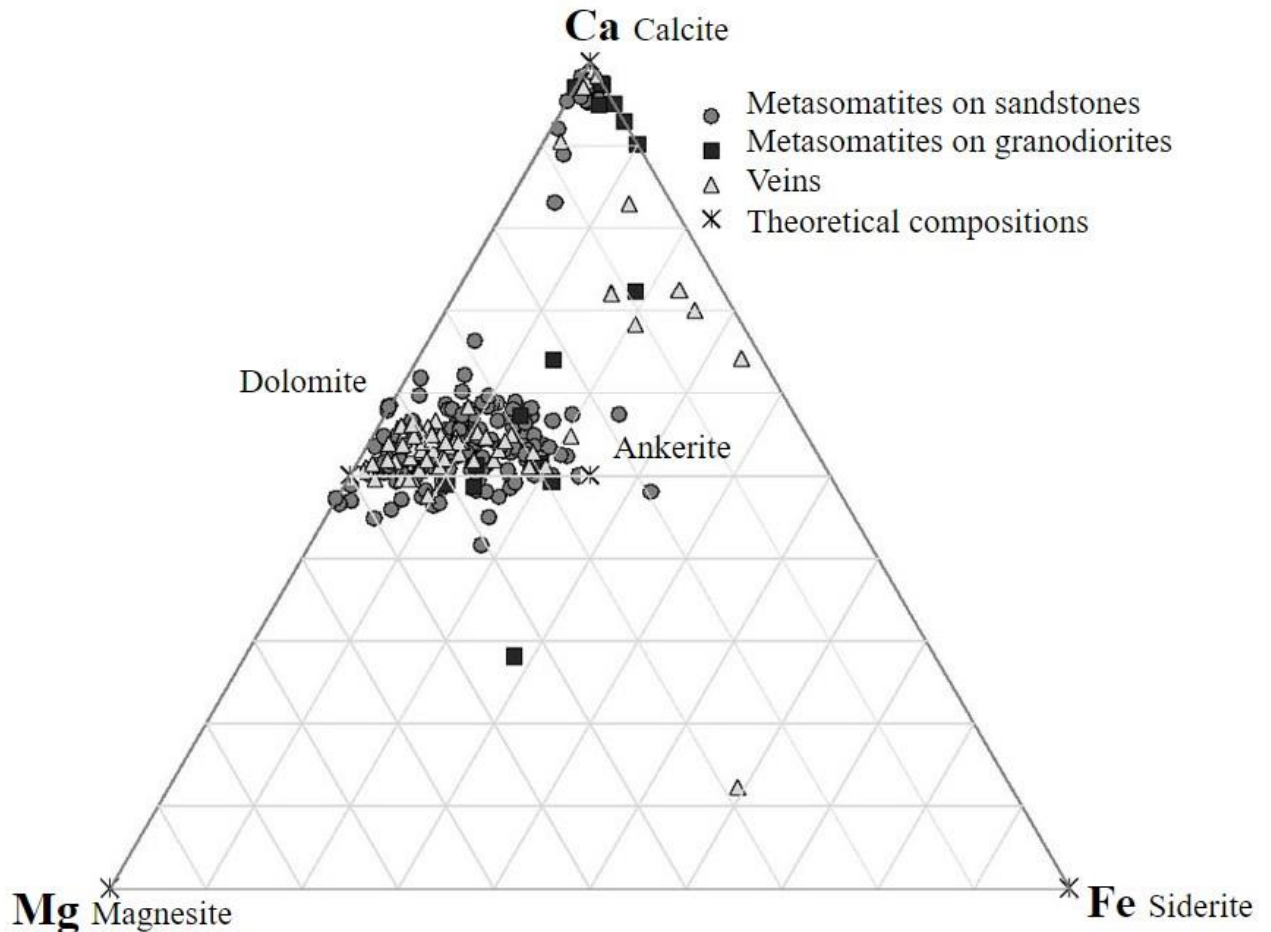


Figure 5.6. Variations in the composition of carbonates of the Kutyn deposit

Calcite is less common, which usually forms veins with quartz here, sometimes cements fragments of crystals of earlier dolomites-ankerites, its thin edges along dolomite are found. Siderite is marked in veins with chlorite and calcite. Xenomorphic rhodochrosite secretions were noted in the quartz-calcite vein, single ones – strontianite.

Chlorite. Chlorite of metasomatized granodiorites forms fine- and medium-scale aggregates, develops along biotite and actinolite, associates with quartz, albite, sericite, rutile, apatite, monazite, thorite, galena. According to its composition, it corresponds to chamosite, clinocllore is less common.

Chlorite of metasomatite on sandstone is represented by scaly aggregates, inclusions with pyrite and rutile, less often veins with siderite, sometimes carbonaceous matter grows. The composition of the mineral corresponds to chamosite, and the marginal zones are relatively depleted of iron.

5.2. Characteristics of ore minerals

Ores with disseminated, veined-disseminated, veined textures are common at the Kutyn deposit. During the macroscopic examination of samples, attention is drawn to the presence of three styles of mineralization: metasomatic, veined and hypergenic (Fig. 5.7). The amount of ore minerals is 1-5%, pyrite and arsenopyrite predominate, marcasite, pyrrhotite, sphalerite, chalcocopyrite, galena, alloclazite, molybdenite, stannine, stibnite, acanthite are noted. Sulfosalts are represented by tetrahedrite, burnonite. Tellurides of precious metals, lead, antimony, mercury were found: hessite, petzite, stutzite, altaite, tellurantimon, coloradoite. Among the hypergenic minerals, hematite, goethite, skorodite, Ca-Fe-arsenate, jarosite, covellin are established.

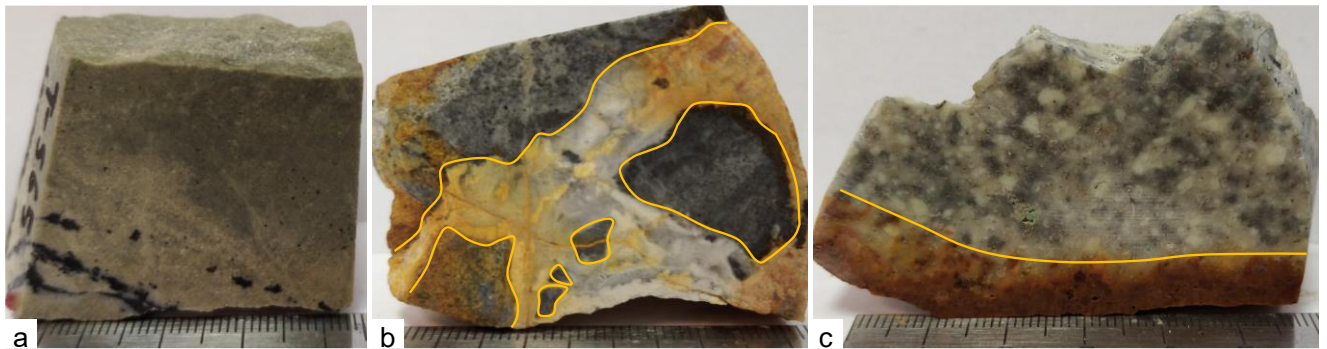


Figure 5.7. Relationship of metasomatites, veins, hypergenic association

a – metasomatite on sandstone with ore mineralization (samp. 2014-042), b – hydrothermal breccia with fragments of metasomatite and carbonate-quartz vein cement (samp. 2014-029); c – oxidation of metasomatized granodiorite along the crack (model 4044-028)

As a result of studying the morphology and composition of minerals, their relationships with rock-forming and ore minerals, paragenetic mineral associations were identified.

In metasandstone, there is a thin scattered inclusiveness of pyrite-D. Pyrite-d crystals are small, idiomorphic, of cubic habit, up to 20 microns in size. The good idiomorphism of pyrite-d probably indicates its catagenetic origin.

The pyrite-arsenopyrite mineral association (Fig. 5.8, a-z) is developed in metasomatites by sandstones and granodiorites. The predominant minerals are pyrite-1 and -2, arsenopyrite-1, chalcocopyrite, marcasite, pyrrhotite, sphalerite, stannine, alloclazite, galena are characteristic.

Pyrite-1 is idiomorphic, of cubic habit, the size of its inclusions is up to 50 microns, develops along the cleavage of biotite during its sericitization, and also forms inclusions, veins. The composition

of pyrite-1 is close to stoichiometric (Table 5.1). In association with pyrite-1, there are marcasite (determined in reflected light), chalcopyrite, pyrrhotite, and marcasite develops along pyrite (Fig. 5.8, a), and chalcopyrite and pyrrhotite form inclusions in it. Pyrrhotite is also sometimes found in the form of massive grains up to 100 microns in size with inclusions of arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite. Thin accretions of pyrrhotite and pyrite, inclusions in each other indicate their near-simultaneous formation.

Pyrite-2 differs from pyrite-1 in pentagonododecahedral habitus and larger discharge sizes – up to 300 microns. It composes nests and veins (Fig. 5.8, z). Its composition is also close to stoichiometric (Table 5.1). It is characterized by an abundance of inclusions of idiomorphic arsenopyrite-1, apatite, zircon, rutile, carbonates of the dolomite-ankerite series. Pyrite-2 is sometimes bordered by a sericite fringe with monazite.

Arsenopyrite-1 forms idiomorphic elongated rhombic, prismatic crystals with a size of 10-20 microns, pyrite-1 grows, as well as pyrite-marcasite-pyrrhotite nests (Fig. 5.8, e), sericite leysts (Fig. 5.8, b). The As/S ratio varies from 0.89 to 1.07, averaging 0.97 (Table 5.1).

Sphalerite-1 is rare, the size of its xenomorphic secretions is up to 40 microns, associates with galena and quartz, iron admixture is up to 4.2 wt.% (Table 5.1).

Chalcopyrite is rare, usually found as inclusions up to 10 microns in size in pyrrhotite, pyrite, arsenopyrite (Fig. 5.8, b). In one sample, an accumulation of xenomorphic chalcopyrite secretions performing interstitions between quartz, potassium feldspar, and chlorite was noted. The composition is stoichiometric (Table 5.1). There are isolated finds of stannite in accretions with chalcopyrite.

Alloclasite (Co,Fe)AsS is found as a submicron inclusion in arsenopyrite, as well as in chlorite. The impurity of nickel is 4.5 wt. % (Table 5.1).

Galena forms small submicron inclusions in arsenopyrite (Fig. 5.8, e), pyrite, chalcopyrite.

Rarely, in association with micas, there are molybdenum plates (Table 5.1) up to 200 microns in size.

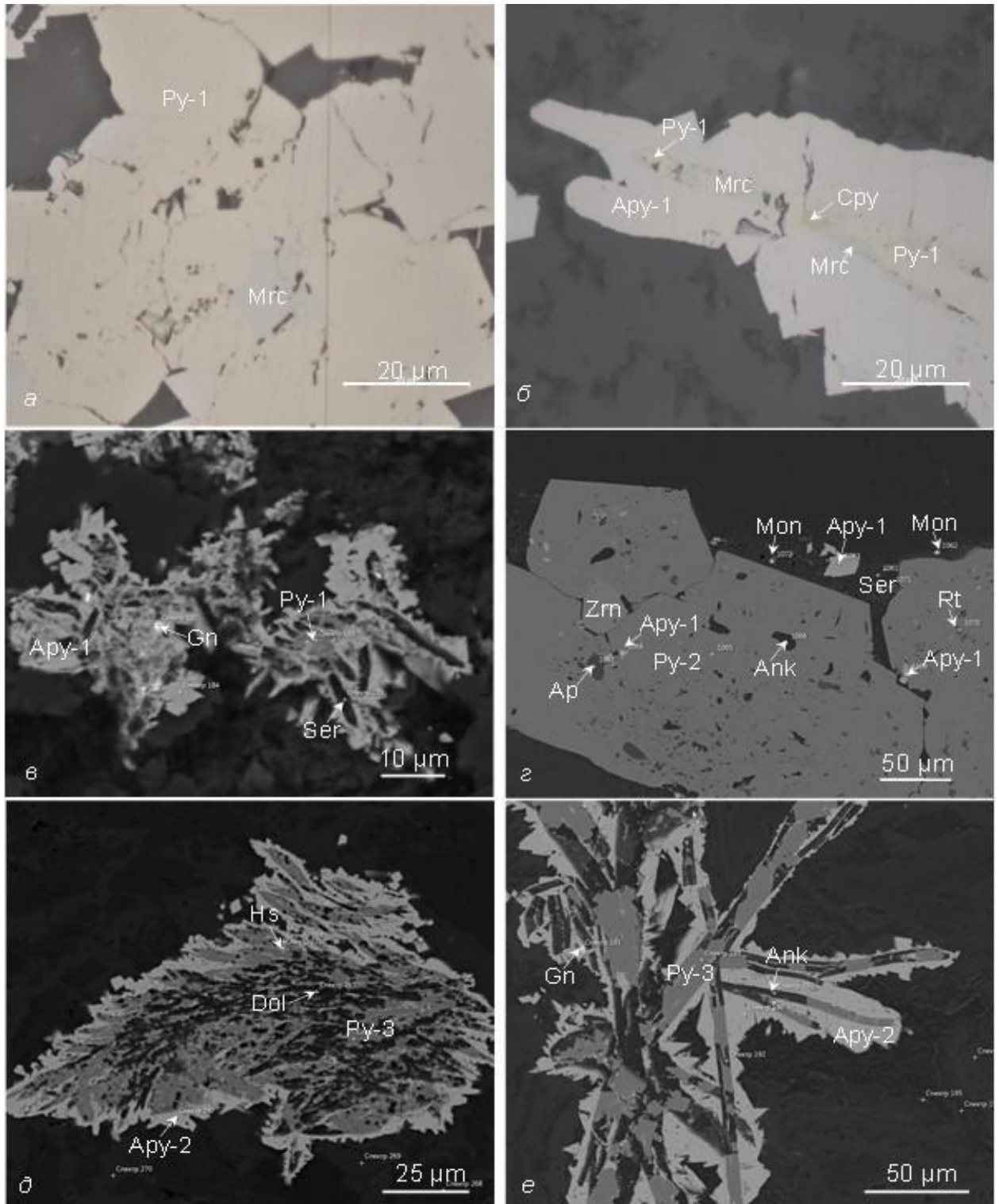


Figure 5.8. Parageneses of pyrite-arsenopyrite (*a-c*) and gold-tetrahedrite-arsenopyrite association (*d, e*).

a – inclusion of marcasite (Mrc) in pyrite-1 (Py-1); *b* – development of marcasite by pyrite-1, fouling of this aggregate with arsenopyrite-1 (Apy-1), inclusion of chalcopyrite (Cpy); *c* – development of arsenopyrite-1 (Apy-1) by pyrite-1 and sericite (Ser), inclusions of galena (Gn); *d* – veins of pyrite-2 (Py-2) with inclusions of arsenopyrite-1, apatite (Ap), zircon (Zrn), ankerite (Ank), rutile (Rt) in a sericite border with monazite (Mon); *e* – development of Te-containing varieties of arsenopyrite-2 (Apy-2) by a feathery aggregate of pyrite-3 (Py-3) and dolomite (Dol) with the inclusion of hessite (Hs); *f* – replacement of ankerite with pyrite-3 in the veins, their fouling with Sb-containing variety of arsenopyrite-2. *a, b* – images in reflected light; *c-f* – images in reflected electrons.

Table 5.1. Composition of sulfides and sulfosalts of the Kutyn deposit (wt. %)

№ i.n.	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ag	Pb	As	Sb	Te	S	Sum	Crystal chemical formula	Design factor
Py-1	46.81											53.19	100.0	Fe _{1.01} S _{1.99}	Σk.f.=3
Py-2	46.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53.01	100.0	Fe _{1.01} S _{1.99}	Σk.f.=3
Py-3	47.27											52.73	100.0	Fe _{1.02} S _{1.98}	Σk.f.=3
Py-4	45.48								3.91			50.61	100.0	Fe _{1.00} As _{0.06} S _{1.94}	Σk.f.=3
Apy-1	34.18								46.46			19.36	100.0	Fe _{1.00} As _{1.01} S _{0.99}	Σk.f.=3
Apy-2	31.31								48.43	1.00		19.27	100.0	Fe _{0.93} (As _{1.07} Sb _{0.01}) _{1.08} S _{0.99}	Σk.f.=3
Apy-2	34.25								45.82		1.30	18.64	100.0	Fe _{1.01} As _{1.01} (S _{0.96} Te _{0.02}) _{0.98}	Σk.f.=3
Cpy	30.60			34.21								35.20	100.0	Cu _{0.99} Fe _{1.00} S _{2.01}	Σk.f.=4
Sph-1	2.87				63.88							33.25	100.0	(Zn _{0.94} Fe _{0.05}) _{0.99} S _{1.00}	S = 1
Ttr-1	2.89			32.72	4.12		6.68			29.33		24.26	100.0	(Cu _{8.85} Zn _{1.08} Ag _{1.06} Fe _{0.89}) _{11.88} Sb _{4.14} S _{13.0}	S = 13
Ttr-2	1.11			37.99	6.40					29.75		24.75	100.0	(Cu _{10.07} Zn _{1.65} Fe _{0.33}) _{12.05} Sb _{4.12} S _{13.00}	S = 13
Bnn	1.77			11.27				42.38		25.31		19.27	100.0	Pb _{1.02} (Cu _{0.89} Fe _{0.16}) _{1.04} Sb _{1.04} S _{3.00}	S = 3
Po	59.90											40.10	100.0	Fe _{0.92} S _{1.08}	Σk.f.=2
Mo						60.06						39.94	100.0	Mo _{1.00} S _{2.00}	Σk.f.=3
Acl	5.49	26.37	4.49						44.90			18.75	100.0	(Co _{0.77} Fe _{0.17} Ni _{0.13}) _{1.06} As _{1.02} S _{1.00}	S = 1

Note. Py – pyrite, Apy – arsenopyrite, Cpy – chalcopyrite, Sph – sphalerite, Ttr – tetrahedrite; Bnn – bourmonite, Po – pyrrhotite, Mo – molybdenum, Acl – allosclerite. The analyses are reduced to 100 %

The gold-tetrahedrite-arsenopyrite mineral association (Fig. 5.8, δ - e , Fig. 5.9, a - c) is developed in metasomatites by sandstones and granodiorites. The main minerals are pyrite and arsenopyrite, native gold, fahlore, sphalerite, galena are characteristic, altaite and hessite are noted in arsenopyrite as inclusions.

Pyrite-3 cubic habitus, about 10 microns in size, its crystals replace ankerite and sericite in branched aggregates and nests (Fig. 5.8, δ - e). The composition is close to stoichiometric (Table 5.1). It differs from pyrite-1 in its relationship with newly formed metasomatic minerals, manifested in their replacement.

Arsenopyrite-2 of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association is represented by idiomorphic prismatic and flattened rhombic crystals up to 50 microns in size, forms nests, veins together with quartz and carbonates, overgrows elongated pyrite-3 and ankerite secretions, forming branched aggregates (Fig. 5.8, δ - e). Arsenopyrite-2 is closely associated with gold. In single analyses of arsenopyrite, an admixture of Au up to 0.4 wt. % is found. For arsenopyrite-2, Sb and Te impurities are characteristic (Table 5.1). The impurity of Sb is on average 1.6 wt. %, reaches 2.8 wt. %, in some crystals of such arsenopyrite, inclusions of stibnite are noted (Fig. 5.9, c). An admixture of Te, amounting to 5.4% by weight (Table 5.1), is characteristic of the outer part of the case-like crystals (Fig. 5.9, a). Probably, with slow growth, arsenopyrite and the telluride phase (altaite and hessite) separate, with further rapid growth (skeletal crystals), tellurium dissipates in arsenopyrite. Some crystals of arsenopyrite-2 are zonal: a core containing no impurities, a zone with an impurity of Sb and an outer zone enriched with Te.

The fahlore correspond in composition to Zn and Ag-containing *tetrahedrite* (up to 6.9 wt. %Zn, up to 8.1 wt. % Ag) (Table 5.1). Tetrahedrite-1 forms xenomorphic secretions, composes feathery aggregates together with pyrite-3, arsenopyrite-2, gold, sometimes forms thin, optically indistinguishable accretions with sphalerite-2 (Fig. 5.9, δ - θ). In the Ag-containing tetrahedrite developing along chalcopyrite, micron inclusion of acanthite was noted.

Bournonite CuPbSbS_3 forms irregularly shaped grains, up to 30 microns in size, as well as micron diffuse inclusions. It associates with galena, tetrahedrite, hessite, and also forms inclusions in arsenopyrite together with galena. Sometimes there is an admixture of Fe in bournonite (Table 5.1).

Galena forms small submicron inclusions in arsenopyrite, pyrite. Sometimes associates with gold.

Among the tellurides in the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association, *hessite* Ag_2Te and *altaite* PbTe are common (Fig. 5.9, a). They form micron inclusions in pyrite and at the grain boundary of pyrite-3 and arsenopyrite-2, often together with galena.

In one sample, a 15-micron release of *native tellurium* developing according to arsenopyrite-2 was detected.

Native gold-1 (Fig. 5.9, *ϵ*) is associated with arsenopyrite-2, tetrahedrite, as well as with hessite, galenite. It forms both small inclusions and independent secretions up to 50 microns in size. Gold are non-zonal, massive, porous gold is less common. Most of the gold has a probity of 650-780 ‰, which corresponds to electrum and medium-proof gold (Fig. 5.10). Characteristic impurities are not detected, sometimes Fe is present in an amount of no more than 2.5 wt%. High-grade gold (810-850%) performs submicron cracks in arsenopyrite-2 (Fig. 5.9, *ζ*), is probably redeposited.

The gold-pyrite mineral association (Fig. 5.9, *δ-e*) is common in quartz and quartz-carbonate veins, veined breccias.

Pyrite-4 of the gold-pyrite association forms idiomorphic crystals of pentagondodecahedral habitus up to 40 microns in size. It is characterized by an admixture of As (Table 5.1), variations in the content of which are reflected in a weak zonality. Pyrite-4 is characterized by a clearly defined porous structure: pores up to the first microns in size, irregular shape. Pyrite-4 poikiloblasts as inclusions contain minerals of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association: arsenopyrite-2, Ag-containing tetrahedrite, native gold, hessite, galena (Fig. 5.9, *δ-e*).

Native gold-2 together with arsenopyrite-2 forms inclusions in pyrite-4 poikiloblasts (Fig. 5.9, *δ-e*), and also associates with quartz. The shape of the grains is irregular, the size does not exceed 30 microns, the probation, as a rule, varies from 730 to 770 ‰ (Fig. 5.10). Higher-grade gold (890‰) was found in quartz veins of samples from the Rodnikovaya ore zone. The internal structure of the gold pieces is homogeneous, with the exception of one sign of native gold with a zone enriched with silver (fineness 560 ‰).

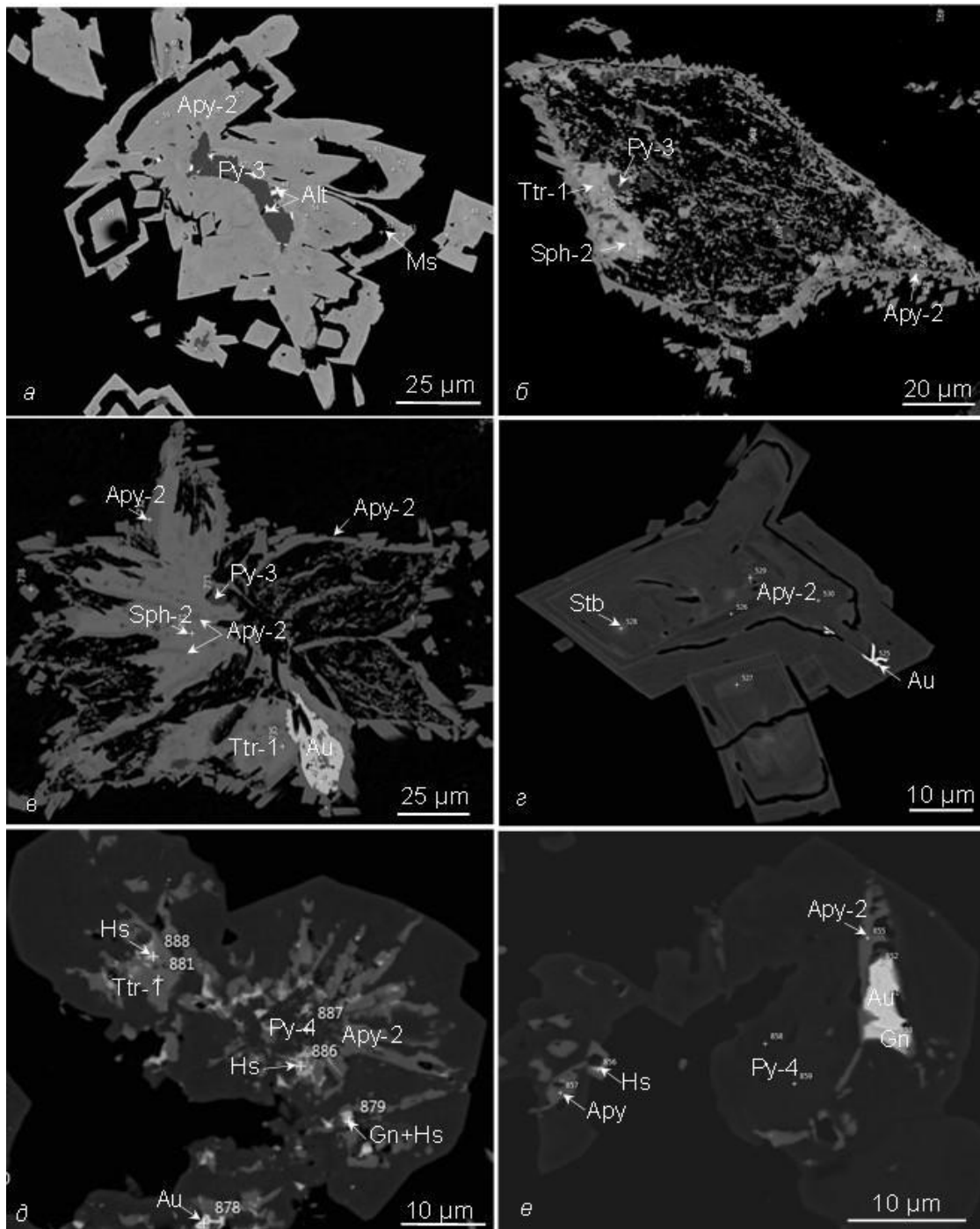


Figure 5.9. Parageneses of gold-tetrahedrite-arsenopyrite (*a-d*) and gold-pyrite (*d, e*) associations.

a – case-shaped crystals of arsenopyrite-2 (Apy-2), the outer zone of which is enriched with Te, inside arsenopyrite - muscovite (Ms), altaite (Alt) secretions gravitate to the border of pyrite-3 (Py-3) and arsenopyrite; *b* - feather-shaped aggregate of pyrite-3, tetrahedrite-1 (Ttr-1), sphalerite-2 (Sph-2), arsenopyrite-2; *c* – native gold in fusion with Sb-containing varieties of arsenopyrite-2, Zn- and Ag-containing tetrahedrite-1, pyrite-3; *d* – inclusion of native gold in a crack of Sb-containing varieties of arsenopyrite-2, enabling Stibnite (Stb); *e, f* – As-containing pyrite-4 (Py-4) with inclusions of minerals of the earlier gold-tetrahedrite-arsenopyrite association – arsenopyrite-2, Zn- and Ag-containing tetrahedrite-1 (Ttr-1), native gold, galena, hessite. Images in reflected electrons.

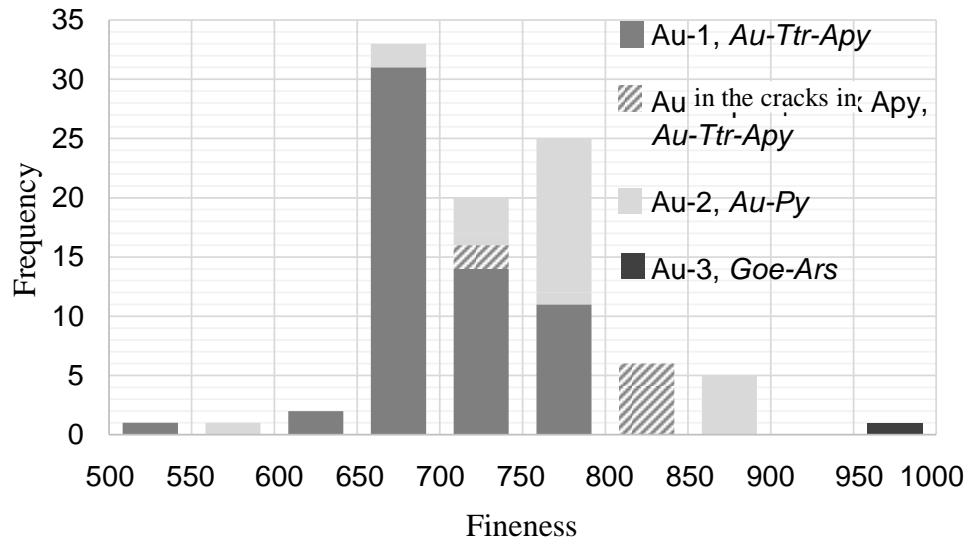


Figure 5.10. Histogram of the probity of minerals of the electrum series – native gold.

Associations: Au-Ttr-Apy – gold-tetrahedrite-arsenopyrite, Au-Py – gold-pyrite, Goe-Ars–goethite-arsenate.

The telluride mineral association is developed in quartz-carbonate veins. Tellurides are represented by *petzite* Ag_3AuTe_2 , *stutzite* $Ag_{5-x}Te_3$, *tellurantimone* Sb_2Te_3 , *coloradoite* $HgTe$ (Table 5.2, Fig. 5.11, *a-b*). Tellurides form xenomorphic secretions up to 200 microns, as well as fine inclusions in carbonates (dolomite). Sometimes associated with tetrahedrite-2. At one point of the tellurantimon analysis, an admixture of bismuth was found, amounting to 5.2 wt. %.

Tetrahedrite-2 of the telluride association contains about 6 wt. % Zn (Table 5.1), forms xenomorphic secretions up to 50 microns in size, as well as a thin impregnation of the size of the first microns.

Table 5.2. Composition of tellurides of Kutyn deposit (wt. %)

No i.n	Ag	Au	Hg	Pb	Sb	Te	Summ	Crystal chemical formula	Design factor
St	57.56	0.98	0.60			40.87	100.00	$(Ag_{4.95}Au_{0.05}Hg_{0.03})_{5.03}Te_{2.97}$	Σ k.f.=8
Hs	63.47					36.53	100.00	$Ag_{2.02}Te_{0.98}$	Σ k.f.=3
Alt				61.35		38.65	100.00	$Pb_{0.99}Te_{1.01}$	Σ k.f.=2
Tla					39.36	60.64	100.00	$Sb_{2.02}Te_{2.98}$	Σ k.f.=5
Pz	42.66	24.59				32.74	100.00	$Ag_{3.06}Au_{0.96}Te_{1.98}$	Σ k.f.=6
Col			61.18			38.82	100.00	$Hg_{1.00}Te_{1.00}$	Σ k.f.=2

Note. St stutzite, Hs hessite, Alt altaite, Tla telluroantimone, Pz petzite, Col coloradoite. The analyses are reduced to 100%

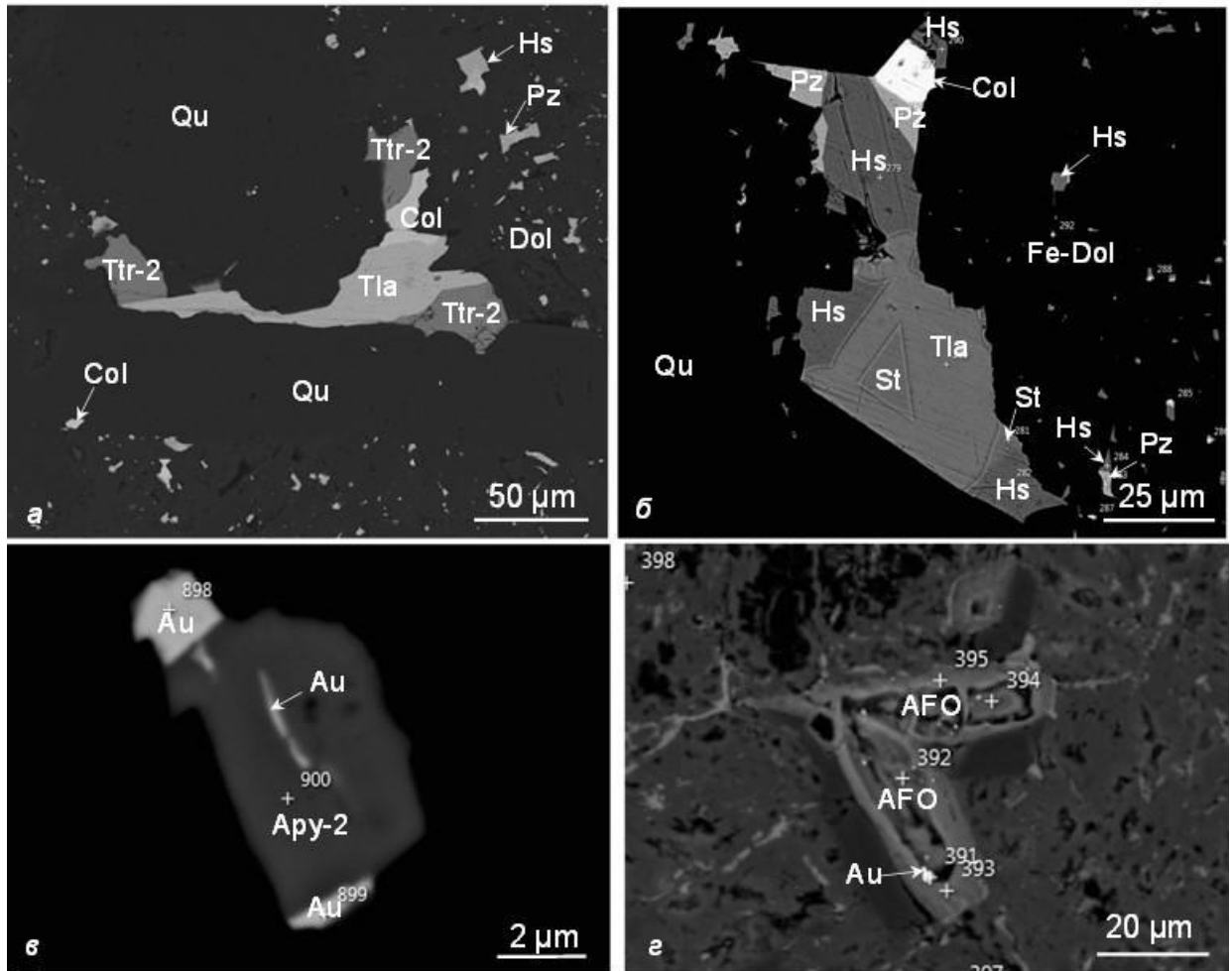


Figure 5.2.5 Parageneses of the telluride association (*a*, *b*); Au-containing arsenopyrite (*c*) and its oxidation (*d*).

a - is a fusion of Zn-containing tetrahedrite-2 (Ttr-2), tellurantimone (Tla), coloradoite (Col) and fine inclusions of coloradoite, hessite (Hs), petzite (Pz) in quartz (Qu)-dolomite (Dol) vein; *b* - a fusion of tellurantimone, hessite, stutzite (St), petzite, coloradoite in a vein of quartz and ferruginous dolomite (Fe-Dol); *c* - fusion of gold-containing arsenopyrite-2 (Apy-2) with gold (Au); *d* - hypergenic association: inclusions of native gold in As-containing iron oxy-hydroxide (AFO), developing according to arsenopyrite. Images in reflected electrons.

The goethite-arsenate mineral association is developed in the oxidation zone of the deposit and is manifested in the development of a mixture of *Ca-Fe-arsenate* and *As-containing iron oxy-hydroxide* for pyrite and arsenopyrite. One point of analysis corresponds to yukonite $\text{Ca}_7\text{Fe}_{11}(\text{AsO}_4)_9\text{O}_{10} \cdot 24.3(\text{H}_2\text{O})$. *Hematite* and *jarosite* develop according to pyrite, arsenopyrite is sometimes replaced by *skorodite*. *Covellite* forms borders on chalcopyrite and tetrahedrite.

In goethite and Ca-Fe-arsenate, which is similar in composition to yukonite, there is a submicron impregnation of *native gold-3* of high fineness (about 960 %). Probably, during the oxidation of primary gold-bearing minerals (arsenopyrite (Fig. 5.12, *c*), pyrite), colloidal and/or isomorphic gold scattered in them is released into its own phase (Fig. 5.11, *d*).

As a result of studying the morphology and composition of rock-forming and ore minerals, their relationships, pre-ore and five associations of ore mineralization were identified, reflecting three stages of mineral formation: pre-ore, hydrothermal-metasomatic and hypergenic.

The pre-ore stage is manifested in the development of thin scattered pyrite-d inclusions in metasandstones. **The hydrothermal-metasomatic stage** includes **metasomatic** and **vein step**, in which **pyrite-arsenopyrite, gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite and telluride associations** are distinguished. **The hypergenic stage** is manifested in the development of the **goethite-arsenate association** (Fig. 5.12).

In the pyrite-arsenopyrite association of metasomatites, pyrite-1 and arsenopyrite-1 are most common. Less common are marcasite, sphalerite, chalcopyrite, pyrrhotite, single stannum, allosite.

Gold-tetrahedrite-arsenopyrite association of metasomatites is represented by native gold, arsenopyrite-2, pale ores, pyrite-3. Submicron inclusions of galena, altaite, and hessian are characteristic. Most of the gold has a fineness of 650-780 %, the gold that performs cracks in arsenopyrite-2 is more highly fineness– 810-850 %.

The vein gold-pyrite association is represented by poikiloblasts of pyrite-4 containing the above-listed minerals of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association, as well as native gold with a fineness of 730-770 %.

The telluride association is characteristic of quartz-carbonate veins localized in cataclased metasomatized sandstones. Tellurides are represented by petzite, stutzite, tellurantimon, coloradoite. Zn-containing tetrahedrite associates with them.

The goethite-arsenate association is represented by goethite, hematite, jarosite developing on pyrite, arsenopyrite – a mixture of Ca-Fe-arsenate, close to yukonite, and As-containing iron oxy-hydroxide, as well as skorodite. High-grade native gold is observed in oxidized minerals in the form of submicron inclusions.

Stage	Hydrothermal-Metasomatic				Supergenic	
	Metasomatic		Vein			Oxidation
	Py-Apy	Au-Ttr-Apy	Au-Py	Te		Goe-Ars
Molybdenite	?					
Pyrite	1 2	3	4			
Pyrrhotite	1	2				
Arsenopyrite	1	2				
Chalcopyrite						
Marcasite						
Sphallerite						
Stannite						
Alloclasite						
Galena						
Tetrahedrite						
Acanthite		?				
Au-Ag native		1 2	2		3	
Stibnit						
Bournonite						
Altaite						
Hessite						
Te native				?		
Other tellurides						
Covellite						
Hematite						
Goethite						
Jarosit						
Yukonite						
Skorodite						
Quartz						
Sericite						
Tourmaline						
Chlorite						
Dolomite Ankerite						
Siderite	?					
Calcite						

Fig. 5.12. Associations of ore minerals of the Kutyn deposit.

* – yukonite and the Ca-Fe-arsenate phase in a mixture with As-containing oxide-hydroxide Fe.

Associations: Py-Apy– pyrite-arsenopyrite, Au-Ttr-Apy – gold-tetrahedrite-arsenopyrite, Au-Py–gold-pyrite, Te - telluride, Goe-Ars –goethite-arsenate.

Pyrite-arsenopyrite and gold-tetrahedrite-arsenopyrite associations were isolated in samples of all ore zones studied by us. Molybdenite, alloclasite are found only in metasomatites by granodiorites. The gold-pyrite housing association was noted in the samples of the Perevalnaya

ore zone, which is characterized by intense quartz-carbonate veining up to the formation of vein breccias. The telluride association is developed in quartz-carbonate veins in the ores of the Sedlovinnaya and Rodnikivaya ore zones. It should be noted that tellurides of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association (hessite, altaite) are found in samples of all studied ore zones.

5.3. Gold presence forms in the ores of the Kutyn deposit

The primary ores of the Kutyn deposit are persistent due to the presence of not only their own gold minerals (native gold, tellurides – Fig. 5.13), but also the so-called "invisible" gold (Malykh, 2015) (Table 5.3). Due to the development of the oxidation zone to a depth of about 30-60 m, the goethite-arsenate association and related forms of gold finding are widespread.

Table. 5.3. Forms of finding gold in the ores of the Kutyn deposit

Forms of presence	Description
Primary ores	
Native	Gold with a fineness of 700-800‰
Tellurides	Stutzit Petzit
Oxidized ore	
«Invisible»	In arsenopyrite In pyrite
Native	Micron secretions of high-grade gold
«Invisible»	Submicron and nanoscale gold particles in goethite, arsenates

"Invisible" gold refers to submicron and nanoscale separations of native gold or its compounds, isomorphic admixture in sulfides, surface-bound gold (Fleet, Mumin, 1997; Genkin et al., 1998, Simon et al., 1999; Deditius et al., 2014; Vaughan, Kyin, 2004; Chryssoulis, McMullen, 2005). As a rule, the main concentrating minerals of "invisible" gold are As-containing pyrite and arsenopyrite (Vikentiev, 2015; Sidorova et al., 2020; Prokofiev et al., 2022; Tyukova et al., 2022, etc.), however, the scattering of gold in other minerals is also the subject of study: pyrrhotite, chalcopyrite, kubanite, bornite, covellite, galena, etc. (Cabrio, 1992; Laptev et al., 2010; Tagirov et al., 2014, etc.). Due to the difficulty of extracting such "invisible" gold, the ores containing it are commonly called "persistent". The gold content in pyrite can reach the first hundreds of ppm, in arsenopyrite – the first percent (Table 5.4).

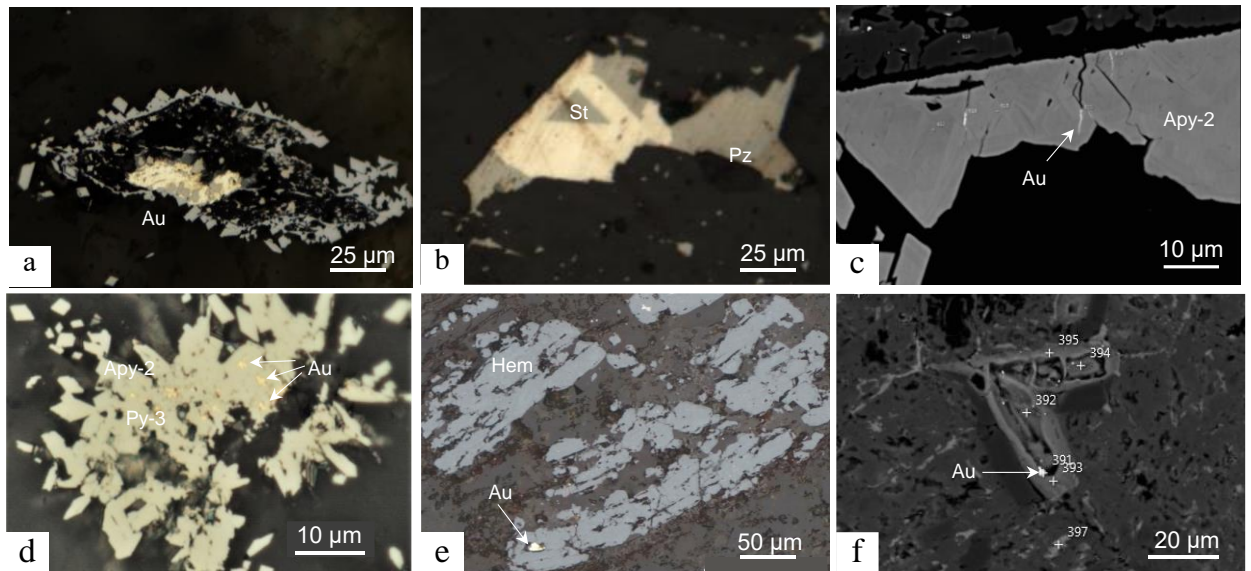


Figure 5.13. Forms of finding gold in the ores of the Kutyn deposit

a – native gold, b – gold tellurides stutzite and petzite in fusion with other tellurides, c – submicron gold release through cracks in arsenopyrite-2; d – micron gold inclusions in pyrite-3; e – gold in hematite; f – micron gold release in As-containing iron oxy-hydroxide. c, f – image in reflected electrons, the rest ones – micrographs in reflected light

Table 5.4. Concentration of gold in pyrite and arsenopyrite of some deposits with persistent ores, ppm

Deposit	Au in pyrite		Au in arsenopyrite		Method	Reference
	from	to	from	to		
Olimpyada			<300	4700	EPMA	Genkin et al., 1998
			0,07	2298	SIMS	
	0,03	0,5				
Veduga			<300	3700	EPMA	
			64,0	1142	SIMS	
			<300	1400	EPMA	
Nezhdaninskoe			1,17	387	SIMS	
	0,23	13				
			<300	2600	EPMA	
Sentachan			26,7	425	SIMS	
Vorontsovskoe			<24	12300	LA-ICP-MS, EPMA	Kovalchuk et al., 2019
	8	9			LA-ICP-MS	
Samolazovskoe	-	300			LA-ICP-MS	Filimonova et al., 2020
Talatuy	0,06	6,78			LA-ICP-MS	Prokofiev et al., 2022
Darasun	0,1	22,0			LA-ICP-MS	
Pavlik	0,9	3,8			EPMA	Sidorova et al., 2022
Kuchus	0,9	115	1,2	487	LA-ICP-MS	
	13,5	30			EPMA	

According to experimental data, it was found that the main factors determining the solubility of Au in pyrite are temperature, salinity of the fluid and concentration of As, while an increase in the gold content in pyrite is facilitated by a decrease in temperature, an increase in the concentration of chlorides in the ore-forming fluid, as well as high As contents - more than the first hundred ppm (Prokofiev et al., 2022). It is noted that at low As contents (<200 ppm), variations in its concentration do not affect the gold content. Two types of "invisible" gold in pyrite have been established for the Vorontsovskoye (Ural) and Pavlik (Kolyma) deposits. For the first type (As up to 1.5 wt. %) independent behavior of Au and As is characteristic, in the second type (As >1.5 wt. %) Au content positively correlates with As (Kovalchuk et al., 2020). Thus, in low-arsenic pyrites, the leading mechanism of gold scattering is isomorphous substitution of iron in the octahedral position (Trigub et al., 2017; Filimonova et al., 2020) or adsorption of Au^I-polysulfide complexes (Pokrovski et al., 2021). In high-arsenic pyrites, domains with the structure of arsenopyrite or löllingite are probably formed, in which As can enter the environment of structural Au (Fig. 5.14) (Kovalchuk et al., 2020; Pokrovski et al., 2021).

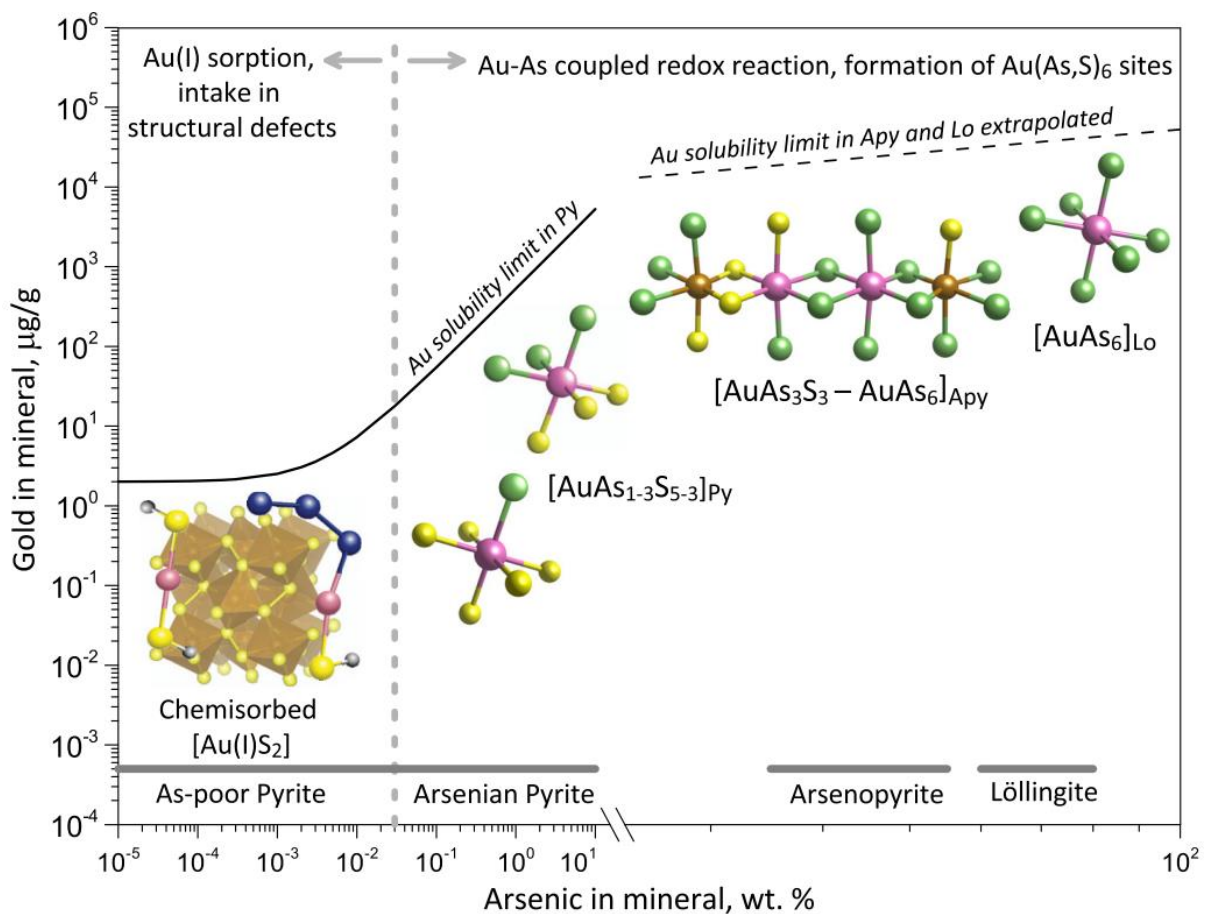


Figure 5.14. Structural model of chemically bound gold in pyrite, arsenopyrite and löllingite. Atoms: Au - pink, S - yellow, As - green, Fe - brown, S₃ - blue, H - grey (Pokrovski, 2021)

Admixtures of As in pyrite of pyrite-arsenopyrite and gold-tetrahedrite-arsenopyrite association of the Kutyn deposit were not found. Probably, the gold in such pyrites is mostly a structural or surface-bound impurity. The pyrite of the gold-pyrite association is arsenic (Table 5.1), most of the gold is probably associated with As-containing domains.

It is well known, the process of recrystallization of minerals leads to their purification from impurities. Thus, hydrothermal recrystallization and enlargement of pyrite grains lead to a decrease in the Au and As content in newly formed pyrite compared to primary pyrite (Prokofiev et al., 2020). Native gold in microcracks in arsenopyrite (Fig. 5.9, *z*) gold-tetrahedrite-arsenopyrite association of the Kutyn deposit is probably released during recrystallization of arsenopyrite. However, this process was not widespread, which determined the widespread development of gold-bearing pyrite and arsenopyrite at the Kutyn deposit.

To establish the form of presence of the "invisible" gold, an attempt was made to study pyrite and arsenopyrite of the productive associations of the Kutyn deposit by transmission electron microscopy (TEM). Studies of thin plates (lamellae) of sulfides were carried out at the St. Petersburg State University "Nanotechnology" RC using a LIBRA 200FE transmission electron microscope with a built-in Ω filter. The accelerating voltage of the microscope is 200 keV. Analyst D.V. Danilov. Samples for TEM were prepared by the focussed ion beam method.

High-resolution transmission electron microscopy (HREM) forms an image under phase contrast conditions when the incident electron beam is oriented parallel to the axis of the crystal zone. The technique makes it possible to establish inhomogeneities of the crystal lattice, observe the nature of the boundary of the two phases (Williams, Carter, 2009).

The size of the analyzed area was approximately 2x1x0.5 microns. No separations of native gold were found in the studied volume. However, due to the small volume of study, the result obtained cannot be evidence of a structural impurity of gold in sulfides.

5.4. Comparison of the mineral composition of the ores of the Kutyn and Albazino deposits

The Kutyn and Albazino gold deposits belong to the Ulban terrane, but are localized in various geological and structural settings in the intrusive dome structure and in the roots of the paleovolcano apparatus, respectively (Trushin et al., 2019). Despite the different positions, the similar mineral composition of near-ore metasomatites and ores, the forms of finding gold, as well as the findings of telluride mineralization allow us to compare the studied object with the Albazino deposit. Both deposits are characterized by zones of metasomatites of the berezite formation, in the central parts of which veins and veins are widely manifested. The ores of both deposits contain a small amount of sulfides (up to 6%), among which pyrite and arsenopyrite predominate, and the typomorphic feature of the latter is an admixture of Sb. Native gold is associated with arsenopyrite

and Ag-containing tetrahedrite, as well as with quartz and carbonates, but some of the gold is contained in arsenopyrite and pyrite sulfides. In the oxidation zone, this gold is released and forms its own phase. The distinctive features of the mineral composition of the Albazino ores are the presence of bismuth minerals, various sulfosalts, and the wider development of Ni and Co minerals, which made it possible to attribute this deposit to the gold-rare-metal ore formation (Kemkina, Kemkin, 2018). The Albazino deposit contains bismuth minerals – bismuthin Bi_2S_3 , bismuth tellurides, matildite AgBiS_2 , cobellite $\text{Pb}_6\text{FeBi}_4\text{Sb}_2\text{S}_{16}$, antimony - ulmannite NiSbS , jamsonite $\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$, heteromorphite $\text{Pb}_7\text{Sb}_8\text{S}_{19}$, cobalt - CoAsS , as well as cassiterite SnO_2 and native Ni, Ag, Cu, Bi. At the Kutyn deposit, we have discovered and described minerals Te, Sb, Sn, Hg, Ni, Co, Mo, but their diversity is inferior to the mineralization of the Albazinsky deposit. Similar telluride mineralization (Au, Ag, Pb tellurides) has been described in the gold deposits of the Sikhote-Alin province of Chulbatkan (Alekseev, Starostin, 2017), Malmyzhsky (Bukhanova et al., 2020), Mnogovershinny (Moiseenko, Eyrish, 1996). A feature of the telluride mineralization of the Kutyn deposit is the presence of Sb and Hg tellurides – telluroantimone and coloradoite.

Bismuth tellurides are often observed in the gold deposits of the Sikhote-Alin province – for example, in the deposits of Albazino, Malinovskoye, Pasechnoye, Bolotistoe, etc. (Kemkina, Kemkin, 2018; Gvozdev et al., 2016; Grebennikova et al., 2021; Lotina, 2011). Despite the fact that we did not find bismuth tellurides in the samples studied, an admixture of bismuth in tellurantimone may indicate the presence of bismuth mineralization.

B.B. Dandinov (2019) proposed a classification of the gold deposits of the Eastern Sayan by the mineral composition of the productive association, which is proposed to be used in adjacent territories. According to this classification, the Kutyn deposit can be attributed to the gold-telluride type, the typomorphic feature of which is the presence of native gold and Au, Ag, Pb, Bi tellurides.

Chapter 6. Physico-chemical parameters of the formation of the Kutyn deposit

6.1. Assessment of the formation conditions of rocks and ores of the Kutyn deposit by mineral geothermometers

The temperature of the early manifestation of the metasomatism process was estimated using a chlorite geothermometer based on the distribution of Al in tetrahedral and octahedral positions (Cathelineau, Nieva, 1985).

The temperature calculated from the chlorite of granodiorites varies from 229°C to 278°C, averaging 257°C (14 points of analysis) (Table 6.1). The temperature of chlorite formation in metasomatized sandstones varies from 213°C to 236°C (4 points of analysis) (Table 6.1).

Table 6.1. Chemical composition of chlorite (wt. %), its structural formula and temperature calculated from it (according to Cathelineau, Nieva, 1985)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Sum	Si _{IV}	Al _{IV}	Al _{VI}	Fe ²⁺	Mg ²⁺	6 - Σ _{IV}	T, °C
1	27.62	20.07	27.20	13.86	88.75	2.88	1.12	1.35	2.37	2.16	0.12	256
2	28.41	18.05	22.69	18.21	87.36	2.95	1.05	1.16	1.97	2.82	0.05	242
3	29.22	18.45	29.55	11.90	89.12	3.03	0.97	1.30	2.60	1.87	0.23	225
4	29.60	18.30	31.27	12.51	91.68	3.00	1.00	1.22	2.70	1.93	0.15	230

Note. 1, 2 – chlorite of metasomatized granodiorites, 3, 4 – chlorite of metasomatized sandstones.

The use of an arsenopyrite geothermometer is not possible due to the high content of impurities (>1 wt. %) and the variable As/S-ratio (Kretschmar, Scott, 1976).

According to the stability diagram of the Au-Ag-Te system at $N_{Ag} = 0.37$, the formation temperature of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association (in paragenesis with hessite) is estimated to be higher 170°C, $\log f(\text{Te}_2) = 10^{-17} - 10^{-12}$ (N_{Ag} - atomic percentages Ag in electrum) (Bortnikov et al., 1988).

According to A.M. Afifi et al. (Afifi et al., 1988), the region of stability of the paragenesis of minerals of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association, including electrum, hessite, pyrite, arsenopyrite, galena, for a temperature of 200°C is limited by the lines petzite-hessite, hessite-acanthite, arsenopyrite-pyrite-tennantite, pyrite-pyrrhotite. Variations in the silver content in electrum (X_{Ag} from 0.37 to 0.49) associated with hessite narrow the stability region by $f(\text{Te}_2)$. At 200°C, the formation of the studied gold-tetrahedrite-arsenopyrite association took place in the range of sulfur fugitivity from -16.8 to -15.0 and tellurium fugitivity from -16.5 to -15.2 (Fig. 6.1).

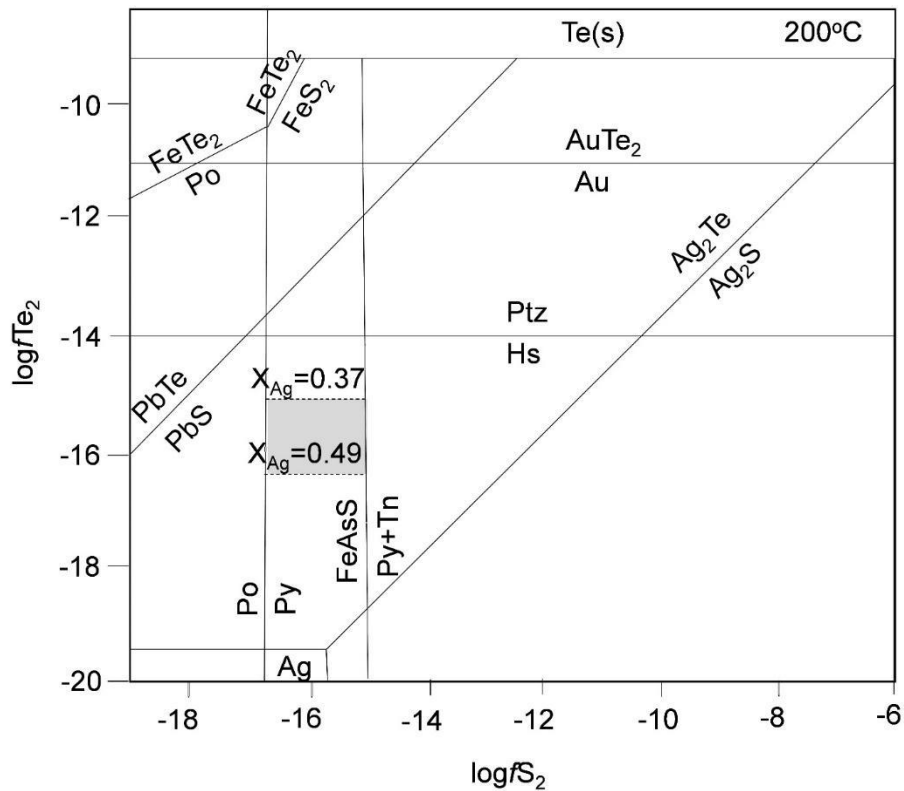


Figure 6.1. $\log f\text{Te}_2$ – $\log f\text{S}_2$ diagram for the paragenesis of minerals of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association with the hessite of the Kutyn deposit.

The dotted line is the minimum and maximum silver content in electrum in equilibrium with hessite (according to Barton, Skinner, 1979; Afifi et al., 1988). The field of stability of the paragenesis of minerals of the gold ore association with the hessite of the Kutyn deposit is highlighted in color. Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Tn – tennantite, Ptz – petzite, Hs – hessite.

Hessite and stutzite of the telluride association do not demonstrate the decay structure of their high-temperature solid solution, which indicates a crystallization temperature below 120 ± 15 °C (Kracek et al., 1966).

Thus, the formation of noble-metal mineral forms of gold-tetrahedrite-arsenopyrite and telluride associations is due to a decrease in temperature and variations in the fugitivity of sulfur and tellurium.

Among the oxidized As-containing phases, a mixture of Ca-Fe-arsenate and As-containing iron hydroxide sharply prevails. The paper (Surour et al., 2012) describes the development of these phases for arsenopyrite during the weathering of ore-containing granodiorites at the Bir Tawilah gold deposit (Saudi Arabia). The subordinate amount of skorodite among the supergene arsenic minerals indicates increased pH values during oxidation (Vink, 1996, Paktunc et al., 2015).

6.2. Pressure assessment

Due to the fact that the host rocks, as well as granodiorites, were not subjected to metamorphic transformations, the upper limit of the ore formation pressure can be estimated by the pressure of the formation of granodiorites using an actinolite geobarometer, which is based on the content of Al_{total} in the hornblende. To calculate the pressures, analyses corresponding to the edge parts of hornblende crystals were used. Several empirical formulas were used to estimate pressure (Hammarstorm, Zen, 1986; Hollister et al., 1987; Johnson, Rutherford, 1988; Schmidt, 1992), two of which (Hollister et al., 1987; Johnson, Rutherford, 1988) probably lead to underestimated estimates of pressure. Geobarometers (Hammarstorm, Zen, 1986; Schmidt, 1992) indicate a pressure range from 1.1 to 1.7 kbar (Table 6.2). Probably, the value of 1.7 kbar can be considered the upper limit of the ore formation pressure.

Table 6.2. The values of the coefficients of amphibious formulas used to calculate the pressures of the actinolite geothermometer

№	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Σ	P1	P2	P3	P4	P_{av}
1	6,93	0,12	0,89	1,96	0,07	2,69	1,67	0,28	0,09	14,69	0,6	0,3	0,3	1,2	0,6
2	6,75	0,14	1,15	1,82	0,04	2,67	1,72	0,40	0,10	14,78	1,8	1,7	1,4	2,4	1,8
3	6,88	0,11	0,95	2,05	0,07	2,58	1,69	0,34	0,08	14,76	0,8	0,6	0,5	1,5	0,9
<i>Average</i>											1,1	0,9	0,7	1,7	

Pressures P, kbar: P1 - Hammarstorm, Zen, 1986; P2 - Hollister et al., 1987; P3 - Johnson, Rutherford, 1988; P4 - Schmidt, 1992; P_{av} – average value.

A phengite geobarometer (Massonne, Schreyer, 1987) was used to assess the pressure of metasomatite formation. Experimentally, the relationship between the Si content in phengite and the pressure of its formation in the KMASH ($K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$) model system was revealed (Massonne, Schreyer, 1987). Subsequently, the phengite geobarometer was improved taking into account the content of Mg, Fe for groups of phengites with different coefficients of formulas for Si (Kamzolkin, 2015).

The studied sericites are illite-phengites. Probably, due to the peculiarities of its composition, the formulas of the geobarometer (Kamzolkin, 2015) turned out to be inapplicable. A geobarometer (Massone, Schreyer, 1987) was used to estimate the formation pressure, which showed a range of values from 0.4 to 4.1 kbar at an average pressure of 1.6 kbar (according to 11 analyses) (Table 6.3).

Table 6.3. Representative values of the coefficients of the illite-phengite formulas used to calculate pressures using a phengite geobarometer (Massonne, Schreyer, 1987)

№	Si	Al	Fe	Mg	K	Ca	Sum	P, kbar
1	3,12	2,20	0,00	0,11	0,66	0,02	6,11	1,4
2	3,11	2,21	0,00	0,14	0,64	0,00	6,10	1,3
3	3,10	2,24	0,00	0,13	0,62	0,00	6,09	1,0

It is well known, it is possible to estimate the pressure range semi-quantitatively by the parameter b of the unit cell of potassium white micas (Sassi, Scolari, 1974; Padan et al., 1982): the larger the parameter b , the higher the pressure of formation. Initially, the geobarometer was developed for metamorphic rocks, but it has also found its application for the study of hydrothermal-metasomatic processes (Bozkaya et al., 2016, etc.).

To find out the parameter b , the elite was a fraction <2 microns according to the method (Krupskaya, Zakusin, 2017). The sample in a freely oriented form was taken on a Bruker D8 Advance diffractometer (Polymetal Engineering JSC). Quartz acted as an internal standard: the correction of the position of the peaks was carried out according to the position of the quartz peak (211). The average value of b was 8,981 Å (reflex 060 – 1,497 Å), which corresponds to low-bar conditions of formation (Sassi, Scolari, 1974).

For the telluride association, taking into account the geothermal gradient (3 °C per 1000 m), the depth of the formation is no more than 4000 m, while under the lithostatic regime the pressure is 0.9 kbar.

6.3. Thermobarogeochemical studies

Based on the study of fluid inclusions in quartz and carbonate of metasomatites and veins, the first data on the physicochemical conditions of the formation of the Kutyn gold deposit were obtained. More than 30 transparently polished plates with a thickness of about 0.3 mm were viewed. The plates are made of ore-bearing metasomatites on sandstones and granodiorites, including various associations of ore mineralization: gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite and telluride. The study of inclusions was possible only in 19 samples of metasomatites on granodiorites, veins and veined breccias of the ore zones of Juaty (2 samples), Geophysicheskaya (9 samples), Perevalnaya (8 samples) due to the very small size of fluid inclusions (less than 10 microns).

Thermometric studies were carried out on an Olympus BX53F optical microscope complete with a THMSG-600-ec thermal stand with a sample cooling system with liquid nitrogen LNP95 (St. Petersburg State University "Geomodel").

The fluid inclusions were cooled until the liquid was completely crystallized and then to -180 °C. The increase in the volume of ice relative to the volume of liquid observed by the decrease in the gas bubble indicates that the solution is aqueous (Fig. 6.2).

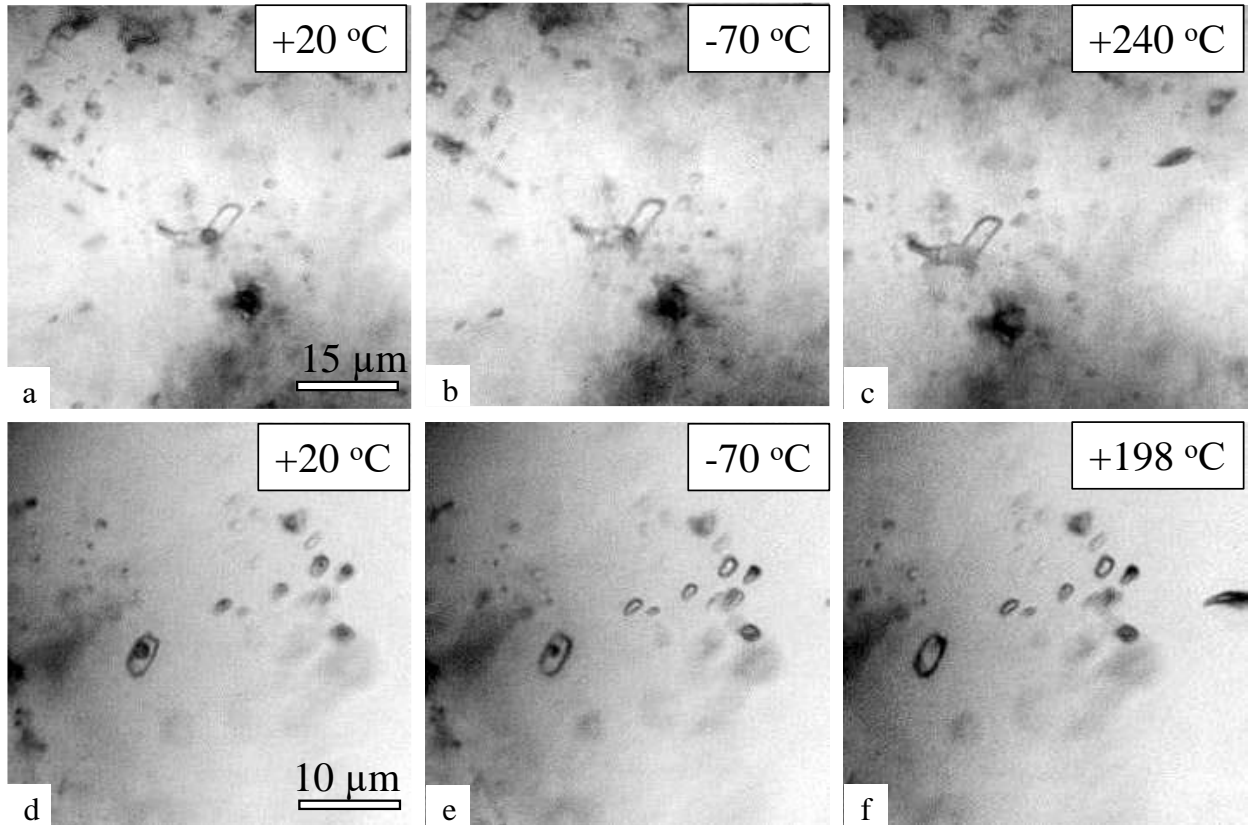


Figure 6.2. Cryothermometric studies of fluid inclusions in quartz from metasomatites (a – c – samp. 2057-050) and veins (d – f – samp. 1511-074)

After cooling, the inclusions were slowly heated in increments of 20°C/min and 1-5°C/min while waiting for phase transitions: the eutectic temperature (the appearance of the first drops of liquid), by which the composition of salts is estimated (Borisenko, 1977); the temperature of complete melting of ice, by which the total salinity of the solution is estimated based on experimental data for the system NaCl–H₂O (Bodnar, Vityk, 1994); homogenization temperatures (Fig. 6.2).

The composition of the gas phase of fluid inclusions in quartz was studied by Raman spectroscopy on a Horiba LabRam HR800 spectrometer with an Ar laser with a wavelength of 514.5 and 488 nm (RC St. Petersburg State University "Geomodel", analyst Bocharov V.N.). The exposure time was 3 seconds, the number of repetitions was 5, the laser power was 50 MW, the increase in microscope – 50x. Identification of gases was carried out on the basis of reviews (Burke, 2001; Frezzotti et al., 2012). The CO₂ density is calculated from the distance between the

peaks of the Fermi doublet (Frezzotti et al., 2012). The ratio of phases in a gas mixture is estimated by the formula (Burke, 2001). Work with RAMAN spectra was carried out in the Origin and CrystalSleuth programs.

For microthermometric experiments, groups of inclusions with the same phase ratio within the groups were selected. Fluid heterogenization was not observed.

According to Ridder's classification (Ridder, 1987), primary, primary-secondary and secondary fluid inclusions were observed in the studied samples (Fig. 6.3).

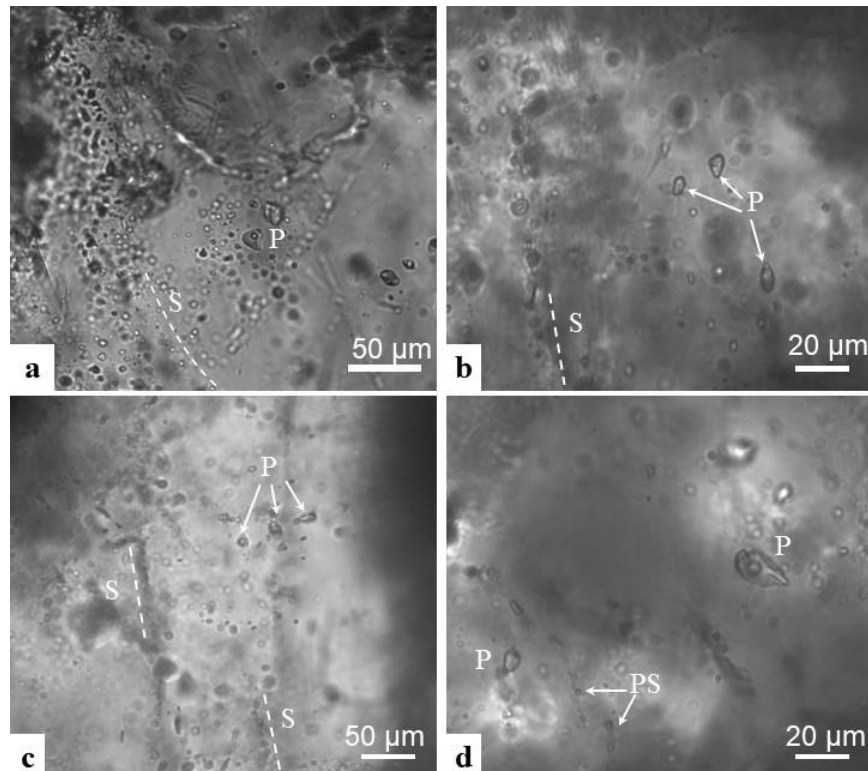


Figure 6.3. Fluid inclusions in quartz of the Kutyn deposit. P – primary, PS – primary-secondary, S – secondary. Samples: a, b, d – 2028-031, c – 3002-107

Quartz of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association of metasomatites is fine-grained, with irregular outlines, transparent. Primary and secondary fluid inclusions are established in this quartz. Primary inclusions are confined to growth zones, spread evenly, secondary ones trace cracks and differ in a smaller size in the first microns. 32 primary and 5 secondary inclusions were studied.

Primary fluid inclusions have a size of 10-20 microns (Fig. 6.4). The shape of inclusions is isometric, elongated, teardrop-shaped, irregular, sometimes characterized by a negative cut. Fluid inclusions are two-phase with a gas bubble occupying 20-40% of the inclusion volume. The liquid phase is represented by an aqueous solution with a predominance of calcium and sodium chlorides, less often magnesium and potassium. The temperature of the eutectic varies from -56 to -49°C.

The salinity of the solution varies widely from 1.74 to 9.21 wt. % NaCl at the melting temperature of ice from -1.0 to -6.0 °C, however, the most common melting temperatures of ice are -4.5 ...-2.5 °C, which corresponds to 4.18 – 7.17 wt. % NaCl. When heated, homogenization into a liquid occurs at a temperature of 240-370°C. CO₂ is installed in the gas phase (Fig. 6.5), an admixture of methane was detected in one inclusion – 97% CO₂ + 3% CH₄. The density of CO₂ is 0.15-0.23 g/cm³.

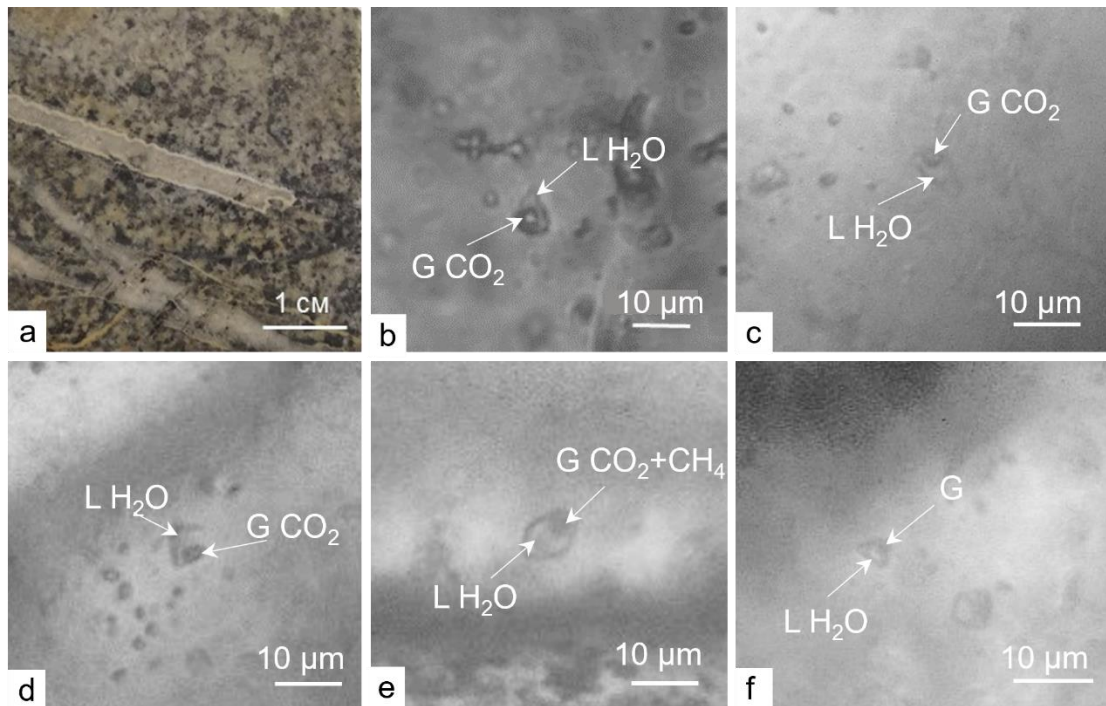


Figure 6.4. Types of fluid inclusions in quartz of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association: a – one of the studied samples with a developed Au-Ttr-Apy association, b–e – primary FI, f – secondary FI. L – liquid, G – gas.

Secondary inclusions are smaller, up to 10 microns in size, two-phase with a gas bubble (Fig. 6.4 e). Two varieties stand out among them. The first is characterized by CaCl₂-NaCl-MgCl₂-composition of the solution (eutectic temperature from -57 to -52 °C) with a salinity of 3.39 wt. % NaCl and homogenization temperature 143 - 169 °C. NaCl is present in the composition of the solution of the second variety (the temperature of the eutectic varies from -25 to - 22°C), the salinity of the solution varies from 6.16 to 8.81 wt. % NaCl equiv. at the melting temperature of ice from -1.0 to -6.0 °C, the homogenization temperature is 158-185 °C. The composition of the gas phase has not been studied.

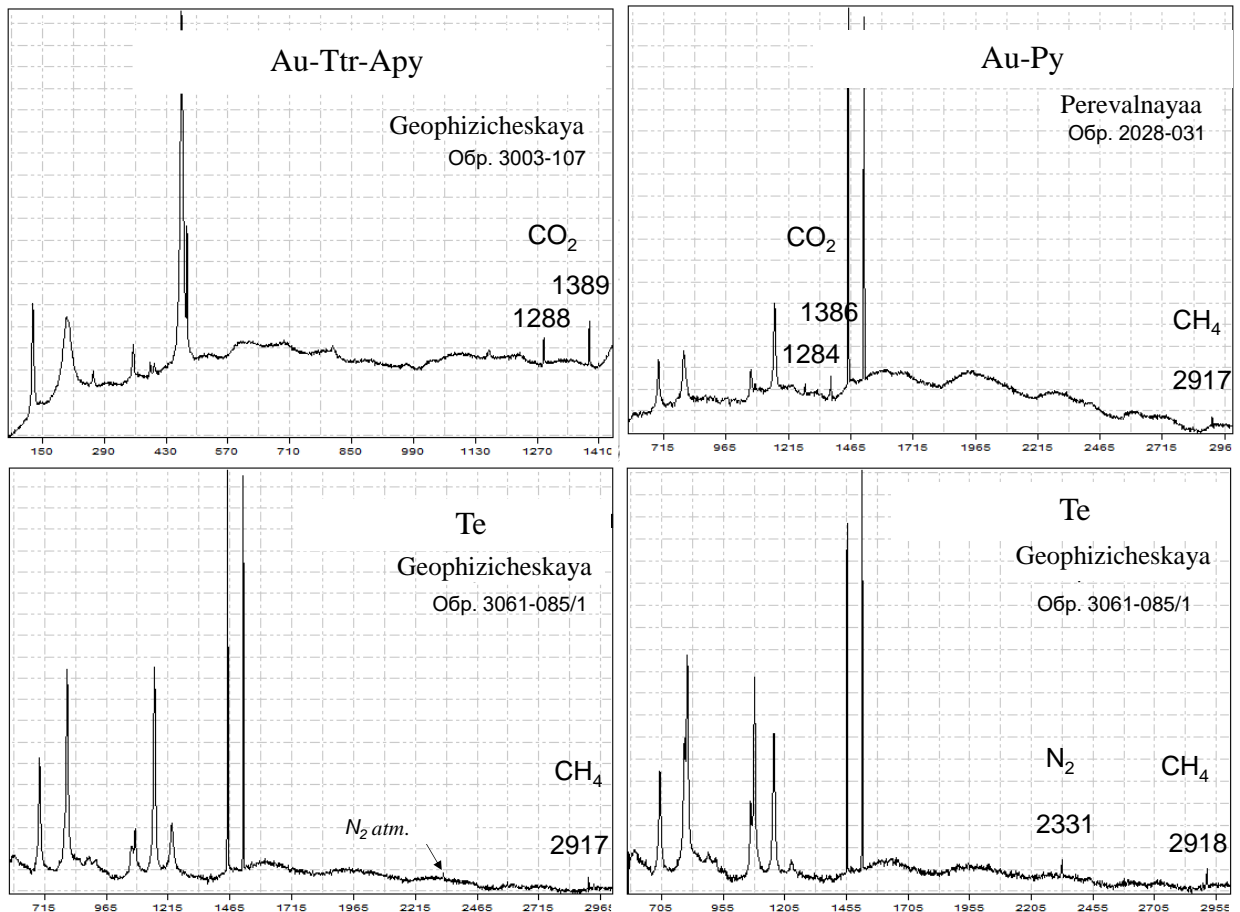


Figure.6.5. Raman spectra of the gas of fluid inclusions in quartz of productive associations

The **quartz of the gold-pyrite association** is veined, from milky-white to transparent, in areas suitable for study, its shaggy crystals are clearly distinguishable, often with growth zones marked by rows of fluid inclusions. 25 primary and 8 secondary fluid inclusions were studied.

Primary fluid inclusions of no more than 20 microns in size, more often about 10 microns, rounded shape, less often elongated (Fig. 6.6). Two-phase inclusions are installed, the size of the gas bubble occupies 10-20% of the vacuole volume, the bubble is mobile, trembling. The eutectic temperature ranges from -59 to -46°C , which corresponds to the composition of the $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-MgCl}_2\text{-KCl}$ fluid. The melting point of ice varies from -3.5 to -0.4°C and corresponds to a low mineralized fluid with a salinity of 0.71-5.71 wt. % NaCl equiv. The homogenization temperature in the liquid is $193\text{-}220^{\circ}\text{C}$. The composition of the aged gas: $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ (up to 5%) (Fig. 6.5), the density of CO_2 is $0.10\text{-}0.34\text{ g/cm}^3$.

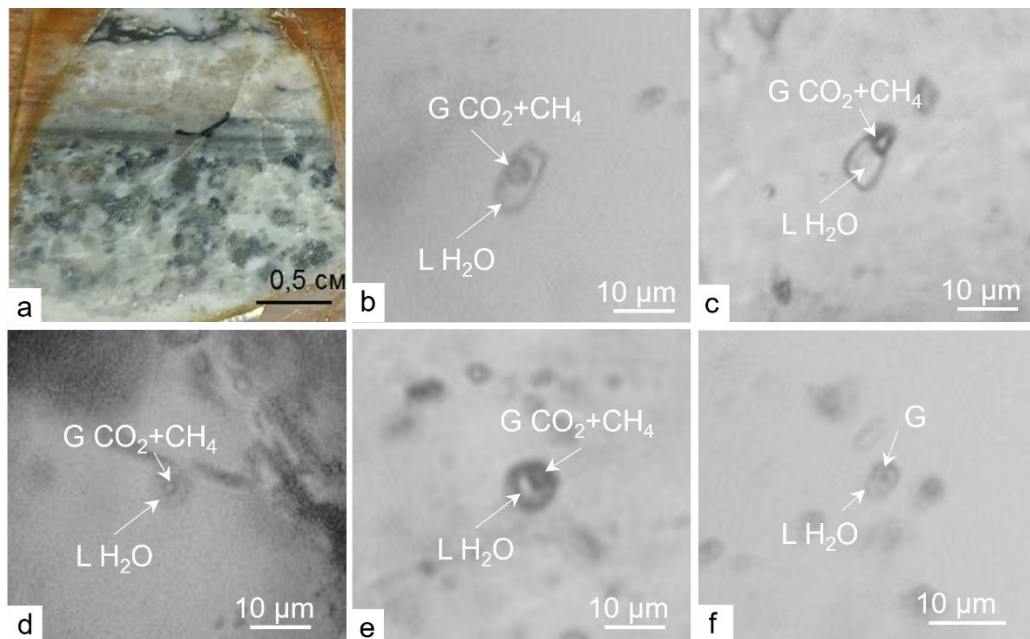


Figure 6.6. Fluid inclusions in quartz of gold-pyrite association: a – one of the studied samples with a developed Au-Py association, b–e – primary FI, f – secondary FI. L – liquid, G – gas.

Secondary inclusions are small, do not exceed 10 microns, two-phase with a gas bubble. There are also two types of inclusions noted here. The first one is characterized by CaCl₂-NaCl-MgCl₂-KCl solution composition (T_{eutectic} from -54 to -44 °C), salinity from 0.88 to 5.41 wt. % NaCl equiv., homogenization into a liquid occurs at temperatures of 129 - 164 °C. For the second group of inclusions, NaCl is detected in the solution ($T_{\text{eut.}}$ from -27 to -23 °C), salinity varies from 5.41 to 8.14 wt. % NaCl equiv., the homogenization temperature is 143-164 °C.

In some veins quartz grains groups of very small fluid inclusions of substantially gas and substantially water are noted, which may indicate boiling processes. Probably, the final stages of crystallization of minerals took place in a system in which the fluid is divided into two phases – liquid and gaseous with a drop in pressure or pressure and temperature simultaneously (Bowers, Helgeson, 1983; Redder, 1987).

Telluride association is common in quartz-carbonate veins, with carbonates predominating. Quartz veins with minerals of the telluride association have crystallographic forms, light grey, characterized by an abundance of small gas-liquid inclusions, primary and secondary fluid inclusions are marked in it. 4 primary fluid inclusions were studied, secondary inclusions were not studied. Primary inclusions are about 15 microns in size, rounded or in the form of a negative crystal. Two-phase inclusions with a small gas bubble occupying 5-10% of the volume (Fig. 6.7). Eutectic temperatures vary from -55 to -45, which corresponds to the composition of the CaCl₂-NaCl fluid. The melting point of ice is -1.7 ...-0.7 °C and corresponds to a salinity of 1.23-2.90 wt. % eq. NaCl. Homogenization into a liquid at a temperature of 140-165°C. The

composition of the gas in the inclusions is different: CO_2 , CH_4 , 89% N_2 + 11% CH_4 (Fig. 6.5), the density of CO_2 is 0.10 g/cm^3 .

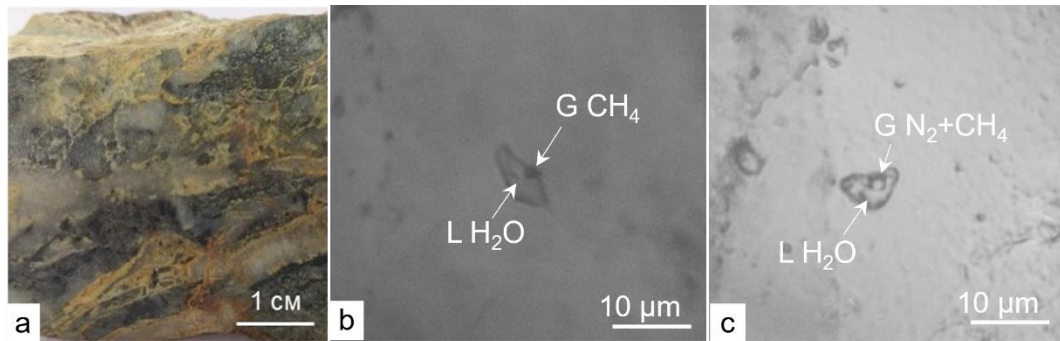


Figure 6.7. Fluid inclusions in quartz of telluride association: a – one of the studied samples with the developed Te association, b, c – primary FI. L – liquid, G – gas.

The results of thermo- and cryometric studies of fluid inclusions, as well as Raman spectroscopy of the gas phase of inclusions are given below (Table 6.4, Fig. 6.8, Fig. 6.9, Fig. 6.10). It was not possible to estimate the pressure according to the FI data due to the absence of syngenetic carbon dioxide-water inclusions.

Note that the crystallization temperature of the host mineral (quartz) may be higher than the homogenization temperature of fluid inclusions, the difference between these temperatures depends on the magnitude of fluid pressure during ore deposition (Melnikov et al., 2008). However, the homogenization temperatures of inclusions were determined by groups of inclusions with the same phase ratios, which indicates fluid capture under conditions corresponding to the two-phase equilibrium curve. In such cases, no correction for pressure is introduced, and the homogenization temperature corresponds to the true temperatures of mineral formation (Naumov 1982; Redder, 1987).

Table 6.4. Results of thermo- and cryometric studies of fluid inclusions and Raman spectroscopy of the gas phase of inclusions in quartz of productive associations of the Kutyn deposit

Ore zone	Type	n	T _{eut.} , °C	T _{ice melt.} , °C	Salts composition	Salinity, wt. % NaCl equiv.	T _{hom.} , °C	Gas composition, mol %	Density CO ₂ , g/cm ³
Gold-Tetrahedrite-Arsenopyrite Association									
Perevalnaya	P	32	-56...-49	-6.0...-1.0	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	1.74-9.21	240-370	CO ₂ ± CH ₄ (3%)	0,16-0,18
	S	3	-57...-52	-2.0	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂	3.39	143-169		
		2	-25...-22	-5.7...-2.8	NaCl	6.16-8.81	158-185		
Geophyzichaskaya	P	2			-	-	-	CO ₂	0,15-0,23
Gold-Pyrite Association									
Geophyzichaskaya	P	15	-59...-48	-2.5...-0.5	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	0.88-4.18	193-210	-	-
	S	3	-23.6...-23.2	-5.2...-3.3	NaCl	5.41-8.14	143-152	-	-
Perevalnaya	P	7	-54...-46	-3.5...-0.4	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	0.71-5.71	195-219	CO ₂ +CH ₄ (up to 5%)	0,10-0,34
	S	5	-54...-44	-3.2...-0.5	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ -KCl	0.88-5.41	129-164	-	-
		1	-27	-1.6	NaCl	2.74	162	-	-
Juaty	P	3	-	-	-	-	203-220	-	-
Telluride Association									
Geophysical	S	4	-55...-45	-1.7...-0.7	CaCl ₂ -NaCl	1.23-2.90	140-165	CO ₂ , CH ₄ , 89%N ₂ +11%CH ₄	0,10

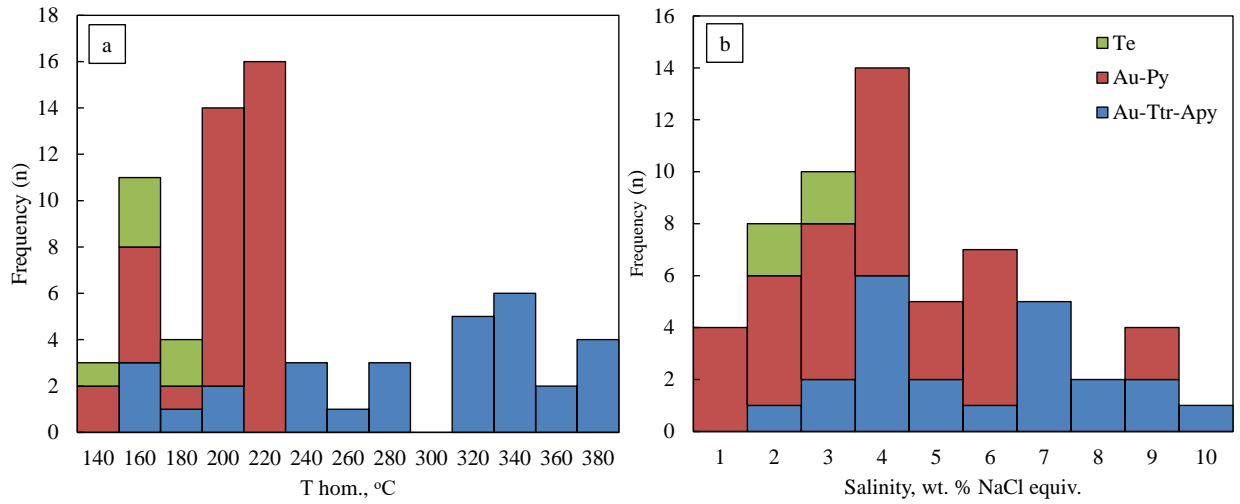


Figure 6.8. Distribution of homogenization temperatures (a) and salt concentrations (b) in fluid inclusions of productive associations of the Kutyn deposit

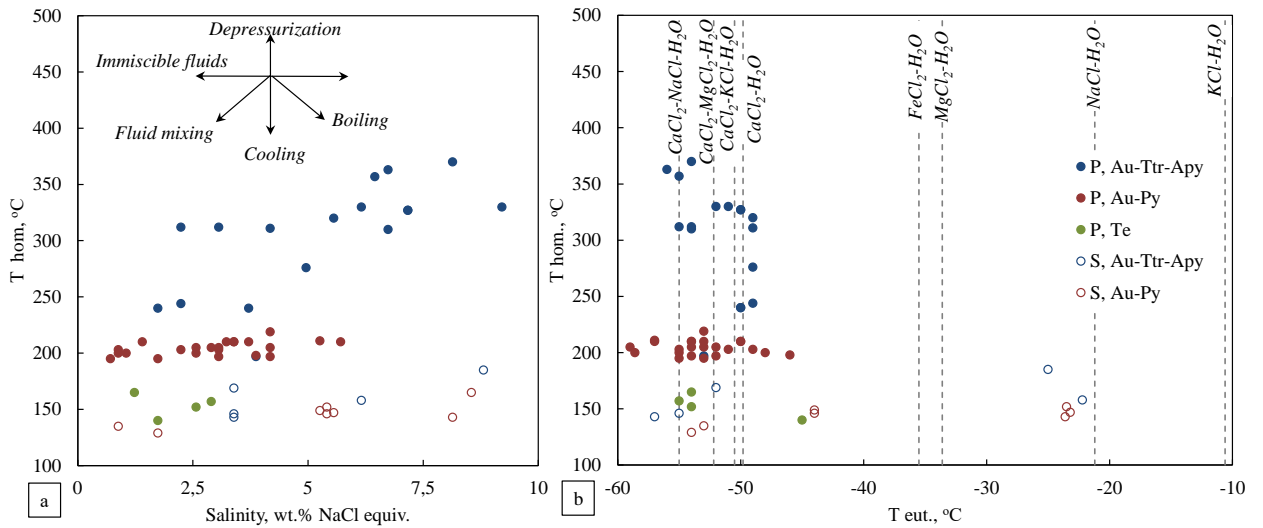


Figure 6.9. Dependences "homogenization temperature – salt concentration" (a) and "homogenization temperature – eutectic temperature" (b) in the fluid according to the study of fluid inclusions in quartz of the metasomatic and vein stages of the Kutyn deposit. Arrows illustrating trends in the coordinates "T_{hom.} – salinity" – according to Wilkinson, 2001; Kreuzer, 2005. P – primary FI, S – secondary FI.

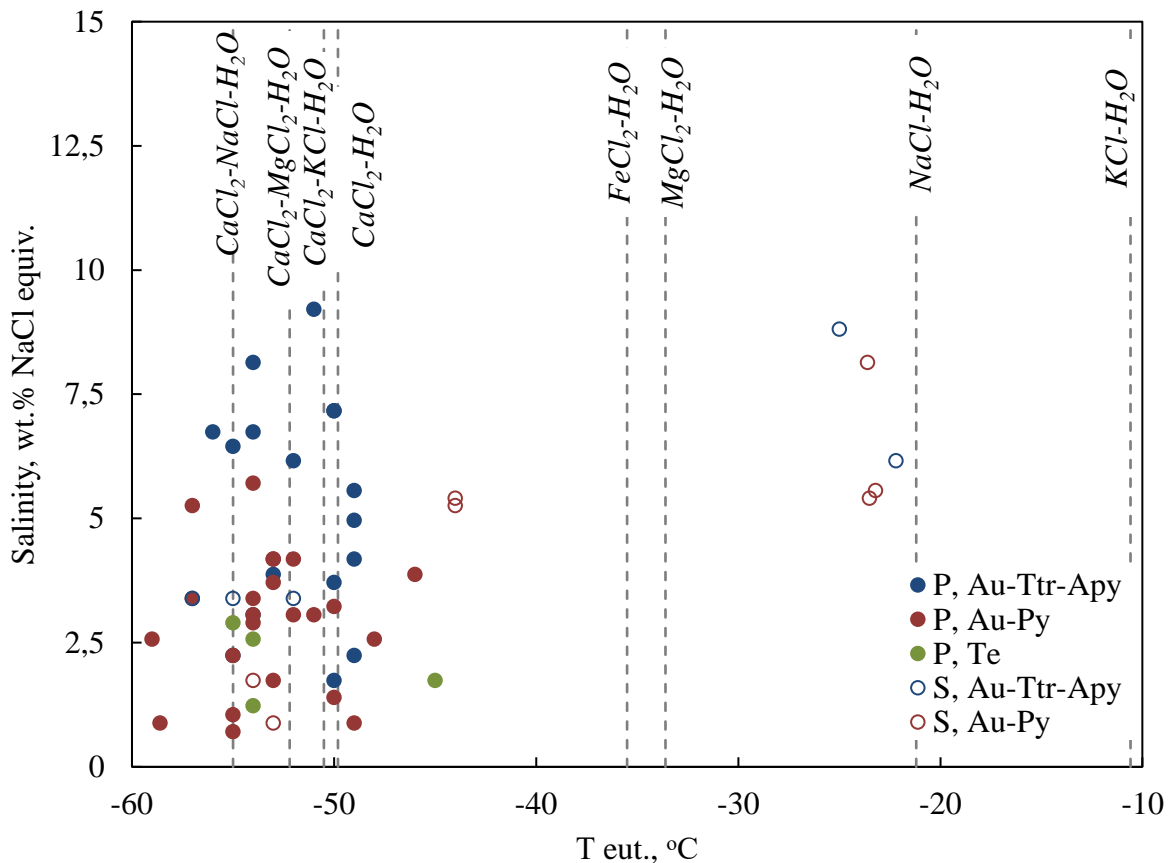


Figure 6.10. Graph "eutectic temperature – salinity" (according to Bhattacharaya, Panigrahi, 2011) for fluid inclusions of productive associations of the Kutyn deposit.

P – primary FI, S – secondary FI.

Thus, chlorides Ca, Mg, Na, Ca are noted in the composition of the mineral-forming fluid. From the gold-tetrahedrite-arsenopyrite to the gold-pyrite association, the salinity of the solution and the homogenization temperature decrease.

The composition of the gas component of fluid inclusions is sharply dominated by CO₂, CH₄ and N₂ are noted (Fig. 6.11), which corresponds to the gas composition of the fluid of Mesozoic gold deposits, which are characterized by the dominance of carbon dioxide, which is associated with a greater proportion of the magmatogenic component compared to older deposits (Prokofiev et al., 2020). Fluid inclusions of the telluride association differ sharply in the composition of the gas phase, which is characterized by methane and nitrogen.

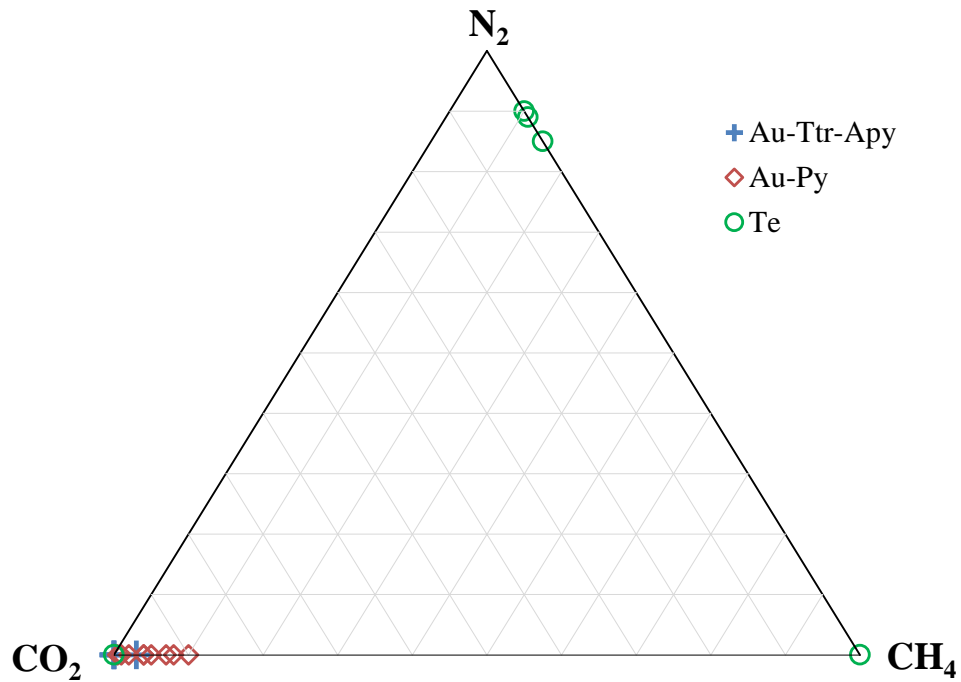


Figure 6.11. Composition of the gas phase of fluid inclusions in quartz of gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite and telluride associations of the Kutyn deposit

The similarity of salt systems of mineral-forming solutions of different associations indirectly testifies in favor of a single ore-forming process. On the other hand, a decrease in the salinity and temperature of solutions may indicate a mixture of solutions of different salinity and temperatures – high-temperature concentrated and low-temperature low-concentrated (Redder, 1987).

Thus, the formation of gold ore mineralization occurred with a decrease in temperature from the medium-temperature conditions of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite (240-370°C) association to low-temperature vein gold-pyrite (190-220°C) and telluride (140-165°C) from chloride fluids of low salinity with a carbon dioxide gas phase with an admixture of methane and nitrogen.

6.4. Thermal studies

It is well known, gross methods allow for much greater accuracy of analysis than local ones, since they use a larger amount of the substance under study (Plechov, 2014). Therefore, in order to clarify the homogenization temperatures of fluid inclusions, a complex thermal analysis was applied to the quartz of the gold-pyrite association of the vein stage.

The complex thermal analysis was carried out on a synchronous thermal analyzer Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Department of Geochemistry, St. Petersburg State University, analyst Fokina E.L.), which allows simultaneous thermogravimetric analysis and differential scanning

calorimetry, recording mass loss and thermal effects, respectively. The samples were taken in the temperature range from 25 to 1000 °C, the step was 10 °/min, a corundum crucible was used. The results were processed in the NETZSCH Proteus Thermal analysis v. 5.2.1 program. The attachment consisted of grains of quartz selected under the binocular with a size of 0.3-0.5 mm with a total weight of about 20 mg. Quartz was taken from veins (sample 3201-068, Perevalnaya ore zone).

The results of the complex thermal analysis given below (Fig. 6.12) are in good agreement with the results of the study of individual fluid inclusions. The rise of the thermogravimetric curve at the beginning of heating (from 25.0 to 70.9 °C) is caused by an unsteady heat flow. The first two stages of weight loss are accompanied by endothermic effects, probably associated with impurities of other minerals. Mass losses at 208.0 and 360.6 °C are not accompanied by thermal effects and correspond to the decapitation of fluid inclusions. The temperature of 208 °C corresponds to the measured homogenization temperatures of fluid inclusions in quartz veins. A higher temperature of 360 °C confirms the homogenization temperature of inclusions in metasomatic quartz, relicts of which may be present in the veins. These high-temperature inclusions in relict quartz have not been studied by microthermal analysis of individual inclusions due to the turbidity of relict quartz and/or the small size of such inclusions. The presence of several quartz generations in veins is often detected by cathodoluminescence, although it is not obvious in transmitted light (Landtwing et al., 2005; Rusk et al., 2006 and others).

The absence of mass loss in quartz in the region of 250 °C – the temperature determined by the homogenization of fluid inclusions in quartz metasomatites and by the oxygen isotope geothermometer in the quartz-sericite pair can be explained as follows. On the one hand, it is possible that the opening of cracks, subsequently filled with vein quartz, occurred in the temperature range 360–250°C, therefore, relicts of relatively high-temperature quartz are present in the veins, but there is no quartz formed at 250°C. On the other hand, it may not have been possible to record the mass loss during the decapitation of inclusions in quartz in the region of 250 °C due to the limited distribution of such inclusions.

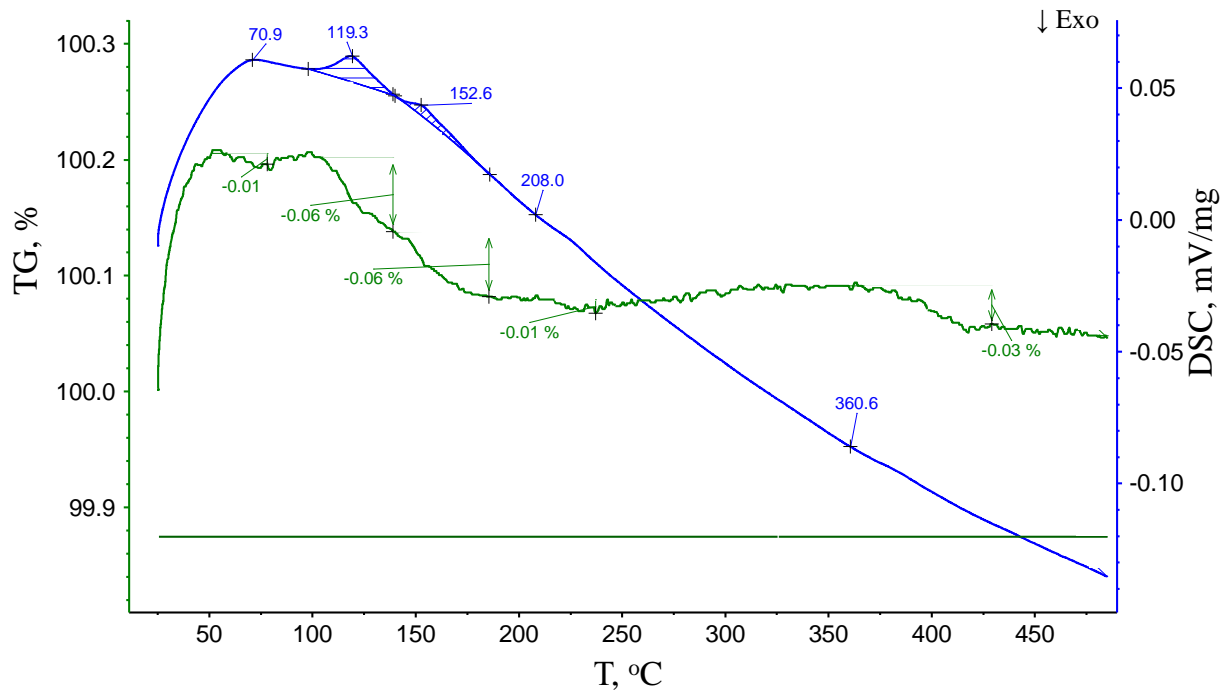


Figure 6.12. TG (green) and DSC (blue) vein quartz curves

Consistent temperatures were obtained on the basis of microthermal studies of individual fluid inclusions and complex thermal analysis of quartz, fixing certain stages of mineral formation.

According to mineral geothermometers and fluid inclusions, consistent results on the thermal history of mineralization were obtained. The temperature of the early manifestation of the metasomatic process, estimated by a chlorite geothermometer, varies from 229°C to 278°C in metasomatized granodiorites and from 213°C to 236°C in metasomatized sandstones. According to the results of thermobarogeochemical studies, the formation of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association occurred at a little higher temperature of 240–370 °C, which is consistent with the data on the stability of the Au-Ag-Te system at $N_{Ag} = 0.37$ (above 170 °C) (Bortnikov et al., 1988). According to the homogenization temperatures of fluid inclusions in quartz, the gold-pyrite association was formed at 190–220 °C.

Quartz of the final telluride association was formed at temperatures of 140–165°C. However, due to the absence of the decay structure of hessite and stutzite, the temperature is no higher than 120 ± 15 °C, which correlates with the homogenization temperatures of secondary inclusions of productive associations.

Chapter 7. Isotope-geochronological and isotope-geochemical studies of granodiorites of the Birandjinsky massif and metasomatites

7.1. Isotope-geochronological studies of granodiorites of the Birandjinsky massif and metasomatites

The formation of large industrial deposits of gold, copper, tungsten, and tin in Sikhote-Alin and adjacent territories is associated with the setting of the transform continental margin in the Albian–Cenomanian, 110–95 Ma ago (Khanchuk et al., 2019). Despite the fact that the Kutyn deposit is an important object of the resource base of the Khabarovsk Krai, attempts to estimate its age by isotope-geochronological methods have not been made before.

To determine the age of the Birandjinsky massif, zircon, as well as biotite and potassium feldspar were isolated from biotite-hornblende granodiorites (sample K-348). To determine the age of ore mineralization, albitized potassium feldspar with a low rubidium content (125 g/t Rb) and sericite were isolated from carbonate-sericite-quartz with sulfide inclusions of metasomatized granodiorite (sample K-558/5, ore zone of Juaty, Au content 4.8 g/t) (Azarian et al., 2022b).

The U-Pb age of zircon from the granodiorites of II phase of the Birandjinsky massif was determined using the SHRIMP II secondary ion mass spectrometer (VSEGEI, St. Petersburg) by the method (Williams, 1998). Rb-Sr and Sm-Nd isotope studies were carried out at the Institute of Geology and Geochronology of the Precambrian RAS (St. Petersburg). The isolation of Rb, Sr, Sm and Nd from rocks and minerals for isotopic studies was carried out according to the methodology (Savatenkov et al., 2004). The isotopic composition of Nd and Sr was determined on a multicollector solid-phase mass spectrometer Triton TI. The concentrations of Rb, Sr, Sm and Nd and the ratios $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ were determined by isotopic dilution. The reproducibility of the determination of concentrations of Rb, Sr, Sm and Nd, calculated on the basis of multiple analyses of the BCR-1 standard, corresponds to $\pm 0.5\%$. The value of the idle experience was: 0.05 ng for Rb, 0.2 ng for Sr, 0.3 ng for Sm, 0.5 ng for Nd. During the measurement period, the average value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the SRM-987 standard corresponded to 0.710241 ± 15 (2, 10 measurements), and the value of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ in the JNdi standard-1 - 0.512098 ± 8 (2, 12 measurements). The measurement error of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio was $\pm 0.007\%$ (2σ), $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ was $\pm 1\%$ (2σ). When calculating the age, the value $\lambda^{87}\text{Rb} = 1.3972 \times 10^{-11} \text{ year}^{-1}$ was used (Villa et al., 2015). The calculation was carried out in the Isoplot R program.

Zircon in the rock is associated with rock-forming minerals, as well as with thorite. No mineral inclusions were found. The zircon of granodiorites is colorless or slightly colored prismatic, less often needle-shaped idiomorphic crystals with a size of 120–250 microns, mostly corresponding to the morphotype G1 (Pupin, 1980). The elongation coefficient varies from 2 to 7.

The Hf impurity varies from 0.7 to 1.5 wt.%, averaging 1.1 wt.%. On CL-images of zircon grains, there is a subtle rhythmic, less often coarse magmatic zonation, sometimes sectoriality, in some zircons there is an ancient core (Fig. 7.1).

The age of granodiorites of the Birandjinsky massif has been established by the method of U-Pb dating of zircon (SHRIMP, VSEGEI). According to idiomorphic zircon crystals and zones overgrowing ancient cores (Fig. 7.1), a concordant age (at 9 points) of 90.7 ± 1.7 million years (Late Cretaceous) (MSWD 0.26) was obtained (Fig. 7.2, Table 7.1) (Azarian et al., 2022b). The age obtained is slightly older than the ages previously determined by the K-Ar method for the rocks of the Ulban complex, which also includes the Birandjinsky massif (70–84 million years) (Zabrodin et al., 2007).

One grain of zircon with a fine rhythmic zonation has an age of 335.9 ± 4.6 million years (early carbon) (Azarian et al., 2022b). Probably, this grain is captured from the host rocks, which is consistent with the age of detrital zircon from siltstones of the Early Jurassic Sorukan formation and from sandstones of the Middle Jurassic Naldynda formation of the Ulban terrane (Zaika et al., 2020).

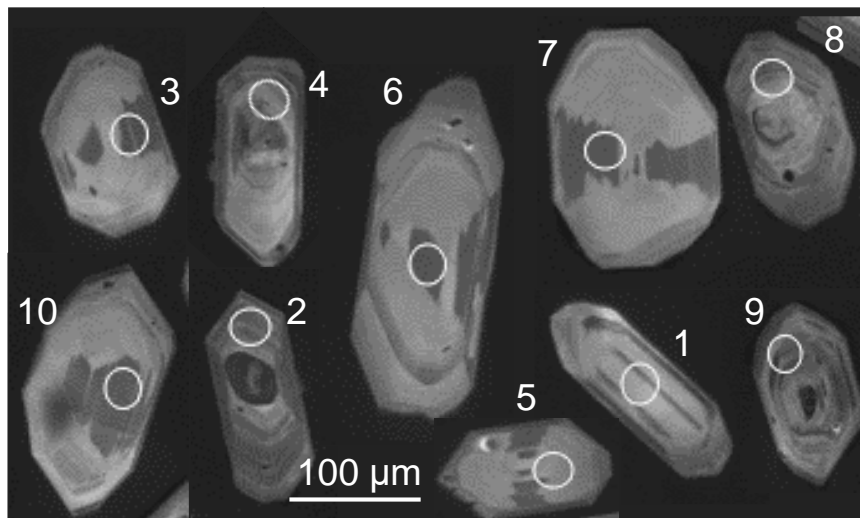


Figure 7.1. Cathodoluminescent images of zircon crystals from granodiorites of the Birandjinsky massif. The circles indicate the areas of isotope dating, the point numbers correspond to those in

Table 7.1

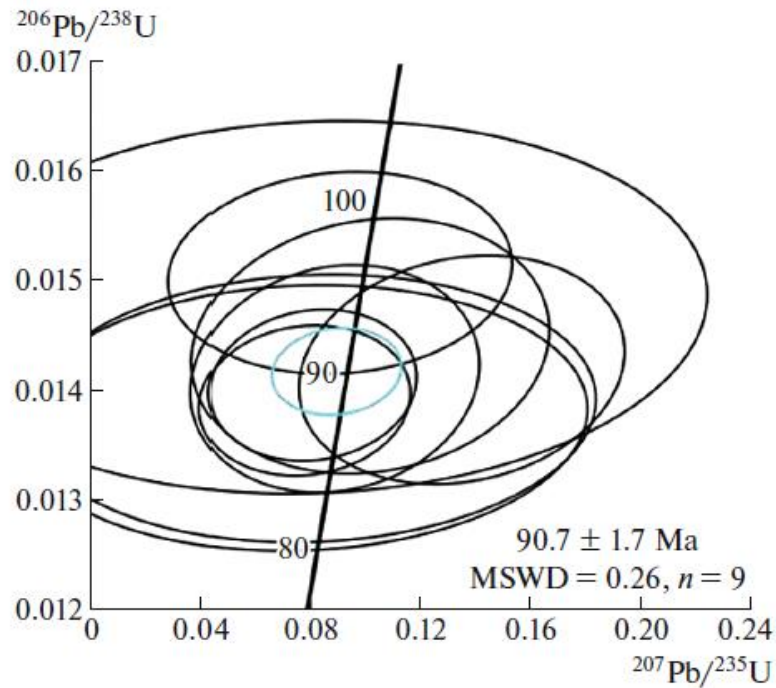


Figure 7.2. Concordia diagram for zircon grains from granodiorites of the Birandjinsky massif in coordinates $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} - ^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$. Ellipses are the error of each analysis at the level of 1σ . The errors of the calculated age values are 2σ .

Table 7.1. Results of local U-Pb analysis of zircons from the granodiorite of the Birandjinsky massif (sample K-348).

№	Content				$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	Measured relationships				Rho	Age, MA	
	$^{206}\text{Pb}_c$, %	U, ppm	Th, ppm	$^{206}\text{Pb}^*$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$\pm 1\sigma$, %	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$	$\pm 1\sigma$, %		$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	\pm
5	4.35	102	75	1.26	0.76	0.01375	3.6	0.077	55	0,066	88.0	3.2
6	4.33	102	111	1.27	1.12	0.01384	3.6	0.081	52	0,069	88.6	3.2
8	1.62	265	156	3.21	0.61	0.01391	2.0	0.078	20	0,097	89.0	1.8
2	1.66	255	151	3.13	0.61	0.01405	2.0	0.081	19	0,106	90.0	1.8
10	1.92	102	103	1.26	1.04	0.01411	3.0	0.089	24	0,125	90.3	2.7
3	2.21	80	70	1.00	0.90	0.01419	3.0	0.135	18	0,162	90.8	2.7
7	2.37	85	94	1.08	1.14	0.01441	3.3	0.102	26	0,125	92.2	3.0
1	5.41	63	44	0.845	0.72	0.01476	4.7	0.082	71	0,067	94.4	4.4
4	2.43	156	95	2.07	0.63	0.01507	2.5	0.091	28	0,088	96.4	2.4
9	0.27	250	121	11.5	0.50	0.05349	1.4	0.387	5.2	0,268	335.9	4.6

Notes: Pb and Pb* are non-radiogenic and radiogenic Pb, respectively.

Rho is the correlation coefficient of $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$

The Rb-Sr system (rock-mineral isochrons) was studied for samples of unchanged (K-348) and metasomatized granodiorite (K-558/5). The K-348 sample is a hypidiomorphous-grained biotite-hornblende granodiorite (Geophyzicheskaya ore zone). The K-558/5 sample is represented by fully manifested berezite – carbonate-sericite-quartz metasomatite with sulfide inclusions (ore zone of Juaty).

Rb-Sr isotopic data for the rock as a whole and minerals (K-feldspar, K-Na feldspar and biotite) from sample K-348 form an erochronic dependence corresponding to the age of 93 ± 1 million years (Fig. 7.3 a, Table 7.2), which is in good agreement with the age determined by the zircon from the same rocks is 90.7 ± 1.7 million years. The absence of isochronous dependence for this sample is obviously due to the late metasomatic effect on granodiorite.

Minerals (sericite and albitized potassium feldspar) and the gross sample of the K-558/5 sample from metasomatite developed by granodiorite form an isochronous relationship with an age of 79.3 ± 0.5 million years (Fig. 7.3 b, Table 7.2).

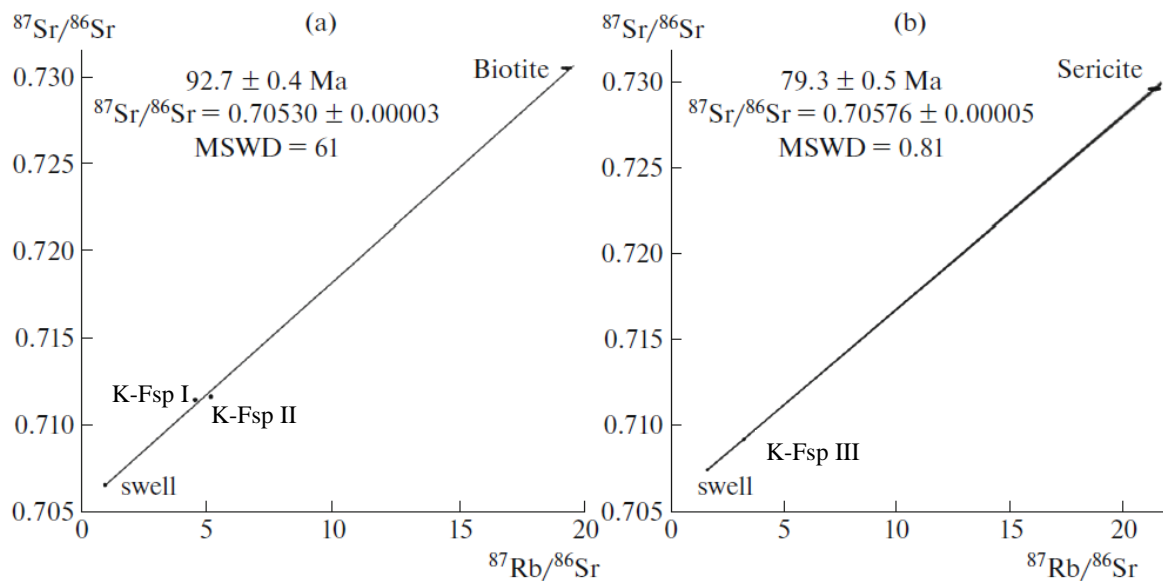


Figure 7.3 Rock-mineral erochron (a) for biotite, K-feldspar and swell for granodiorite (K-348) and rock-mineral isochron (b) for muscovite (sericite), K-feldspar and swell for carbonate-sericite-quartz metasomatite (K-558/5).

Table 7.2. Rb-Sr and Sm-Nd isotopic characteristics of minerals and rocks

Sample.		Rb, μg/g	Sr, μg/g	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ measured.	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (t^*)$	
K-348	gross	100.2	287.9	1.007	0.70662	6	0.70532	
K-348	biotite	277.1	41.7	19.28	0.73046	9	-	
K-348	K-Fsp I	340.1	213.6	4.607	0.71153	10	-	
K-348	K-Fsp II	302.8	167.6	5.228	0.71171	8	-	
K-558/5	gross	240.1	216.0	3.217	0.70930	7	0.70514	
K-558/5	K-Fsp III	125.2	225.0	1.610	0.70756	15	-	
K-558/5	sericite	238.8	32.38	21.38	0.72950	7	-	
		Sm, μg/g	Nd, μg/g	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$\epsilon_{\text{Nd}}(t)$	T_{DM}
K-348	gross	4.97	50.96	0.0590	0.512515	3	-0.77	628
K-558/5	gross	4.56	48.85	0.0565	0.512524	3	-0.81	609

Notes: K-348 – biotite-hornblende granodiorite, K-558/5 – berezite (Juaty). K-feldspar is potassium feldspar, for sample K-348: K-feldspar I is potassium feldspar and K-feldspar II is K-Na feldspar. * - the primary ratios for the shaft of rocks are calculated for the age of 91 million years, according to the U-Pb age of zircon.

The value of the $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ and the primary ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the samples of granodiorite and metasomatite show similar values, respectively -0.77 and 0.70514, -0.81 and 0.70532 (Table 5.2). These values differ significantly from the parameters of the depleted mantle. This difference suggests that the granodiorite melt was formed with the participation of the matter of the continental crust. It is possible that granodiorites were formed with the participation of host sedimentary strata with ancient sources of demolition. The ancient source is also indicated by higher values of the primary ratios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relative to the mantle ones. The similarity of the primary isotopic characteristics of Sr and Nd in the samples of granodiorites and metasomatites may indicate the absence of any significant introduction of strontium and neodymium by the fluid into the ore deposition zone (Azaryan et al., 2022b).

Thus, the first data on the age of the granodiorites of the Birandjinsky massif obtained by different isotopic methods (U-Pb for zircon and Rb-Sr for minerals and rock) are in good agreement – 90.7 and 92.7 million years. The crystallization time of the Birandjinsky massif rocks corresponds to the second stage of magmatism of the Khingan-Okhotsk volcano-plutonic belt 110-80 million years ago (Geodynamics..., 2006).

The age of the gold-bearing quartz-sericite-carbonate metasomatites of the Kutyn deposit, determined by the Rb-Sr method, corresponds to 79.3 million years. The revealed time gap between the formation of granodiorites and berezites contradicts the idea of the connection of metasomatizing fluids with the Birandjinsky massif. Gold ore systems associated with intrusive complexes are the same age as the maternal intrusive: the age difference is no more than 2 million years (Hart, 2005). Thus, at the Darasun deposit in Eastern Transbaikalia, gold mineralization in berezites is almost synchronous with the formation of granodiorite porphyries, with which it is spatially and paragenetically associated - 159.6 ± 1.5 and 160.5 ± 0.4 million years, respectively (Chernyshev et al., 2014).

Taking into account the limitations associated with the use of the Rb-Sr method for metasomatically altered rocks as a result of the mobility of Rb and Sr in these processes, an attempt was made to estimate the age of the metasomatic sericite by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method to control the data obtained. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronological studies by the method of stepwise heating were carried out according to the methodology described in (Travin et al., 2009) (analyst D.S. Yudin, IGM SB RAS, Novosibirsk). Sericite for dating was selected from metasomatized granodiorites (Geophyzicheskaya ore zone) containing ore minerals of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association. In the age spectrum of the sericite, a plateau consisting of three stages comprising 82% of the isolated ^{39}Ar is distinguished with an age of 94.7 ± 7.6 million years (Fig.7.4). The obtained dating, taking into account the error, is close to the age of the granodiorites of the Birandjinsky massif. A significant error is probably related to the low output of ^{39}Ar . The observed decrease in age in the high-temperature part of the spectrum is possible for fine clay particles (Villa, 1997), as well as for minerals formed in closed, water-saturated systems (Kelley, 2002). The material we analyzed consisted of fine-grained mica flakes isolated from metasomatized granodiorite, that is, the proposed explanations are unlikely. The overestimated age of the plateau can be explained by some loss of K during the superimposed low-temperature process (Villa, 2021), however, this was not observed in the thin sections.

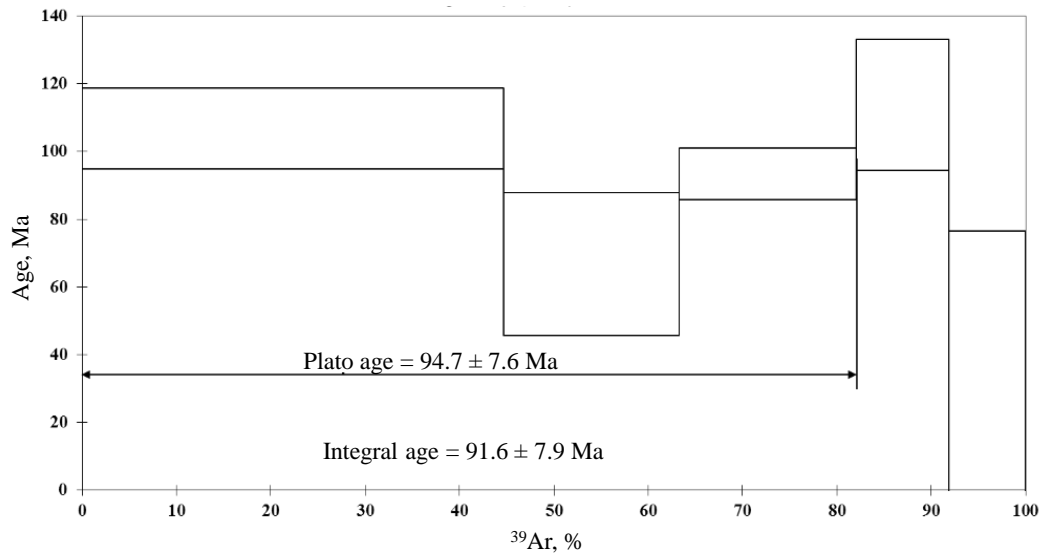


Figure 7.4. Age $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ spectrum for muscovite from metasomatized granodiorite.

The measurement errors shown in the figures correspond to the interval $\pm 1\sigma$.

Unfortunately, the results $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ - dating of sericite does not provide an unambiguous answer about the age of metasomatism due to a significant error and the nature of the spectrum. Taking into account the spread of dikes secant with respect to granodiorites, which are also superimposed with metasomatic changes and in which there is a gold-tetrahedrite-arsenopyrite association, we prefer Rb-Sr age estimation.

7.2. Isotope-geochemical studies

7.2.1. Isotopic composition of oxygen and carbon

To assess the source of the mineral-forming fluid, the isotopic composition of oxygen of quartz from metasomatites (gold-tetrahedrite-arsenopyrite association) and veins (gold-pyrite association) of the Kutyn deposit was determined, as well as from veins of the Ekaterina ore zone of the Albazino deposit. The isotopic composition of oxygen of sericite from the ore-bearing carbonate-sericite-quartz metasomatite of the Kutyn deposit has also been established. The monofractions of minerals were taken under binoculars, the sample weight was about 8 mg, the size of the grains was 0.5 – 1.5 mm.

The isotopic composition of oxygen was determined in the GI SB RAS, Ulan-Ude (analyst V.F. Posokhov). Measurements of the oxygen isotopic composition were carried out on a FINNIGAN MAT 253 gas mass spectrometer using a dual intake system. The preparation of samples for determining the values of $\delta^{18}\text{O}$ was carried out using the laser fluorination method on the option "laser ablation with oxygen extraction from silicates" in the presence of bromine pentafluoride as a reagent according to the method described in the article (Sharp, 1990).

Calibration was performed in relation to the international standards NBS-28 (quartz) and NBS-30 (biotite). The error of the obtained values of $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ values was at the level of $(1s) \pm 0.2 \text{ ‰}$. Carbon and oxygen in carbonates were determined by the method of decomposition with orthophosphoric acid using the “Gasbench” option at a temperature of $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2-4 hours. The measurements were carried out by the “continuous flow” method in a constant flow of helium. Calibration was carried out according to the standards NBS-18, NBS-19. The error was no more than 0.2‰.

The isotopic composition of oxygen $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ of quartz of metasomatites varies within narrow limits from 10.4 to 11.4 ‰ (Table 7.3), quartz from the gold-bearing veins of Kutyn and Albazino is more enriched with a heavy isotope – from 13.6 to 18.0 ‰. The observed variation in the isotopic composition of oxygen in the veins may indicate fluid heterogenization.

The oxygen isotopic composition in quartz of the Kutyn and Albazino deposits is close to quartz of gold ore orogenic and intrusion-related deposits of the Far East (Figure 7.5). Quartz of gold ore epithermal deposits, as a rule, is enriched with a light isotope, $\delta^{18}\text{O}$ varies in the range of near zero and negative values.

Table 7.3. Isotopic composition of oxygen of quartz, sericite and coexisting fluid of Kutyn and Albazino deposits

Sample	Mineral	Association	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$	T, $^\circ\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$
K-349	Quartz	Au-Ttr-Apy	10.4	250–300	1.54–3.58
K-349	Sericite	Au-Ttr-Apy	4.8	-	-
K-585/5	Quartz	Au-Ttr-Apy	11.4	250–300	2.53–4.57
1511-074a	Quartz	Au-Ttr-Apy	10.8	250–300	1.88–3.92
2026-035	Quartz	Au-Py	13.6	200	2.01
0066-065	Quartz	Au-Py	17.5	200	5.89
3201-068	Quartz	Au-Py	18.0	208	6.40
Alb-779	Quartz	Albazino veins	14.4	-	-

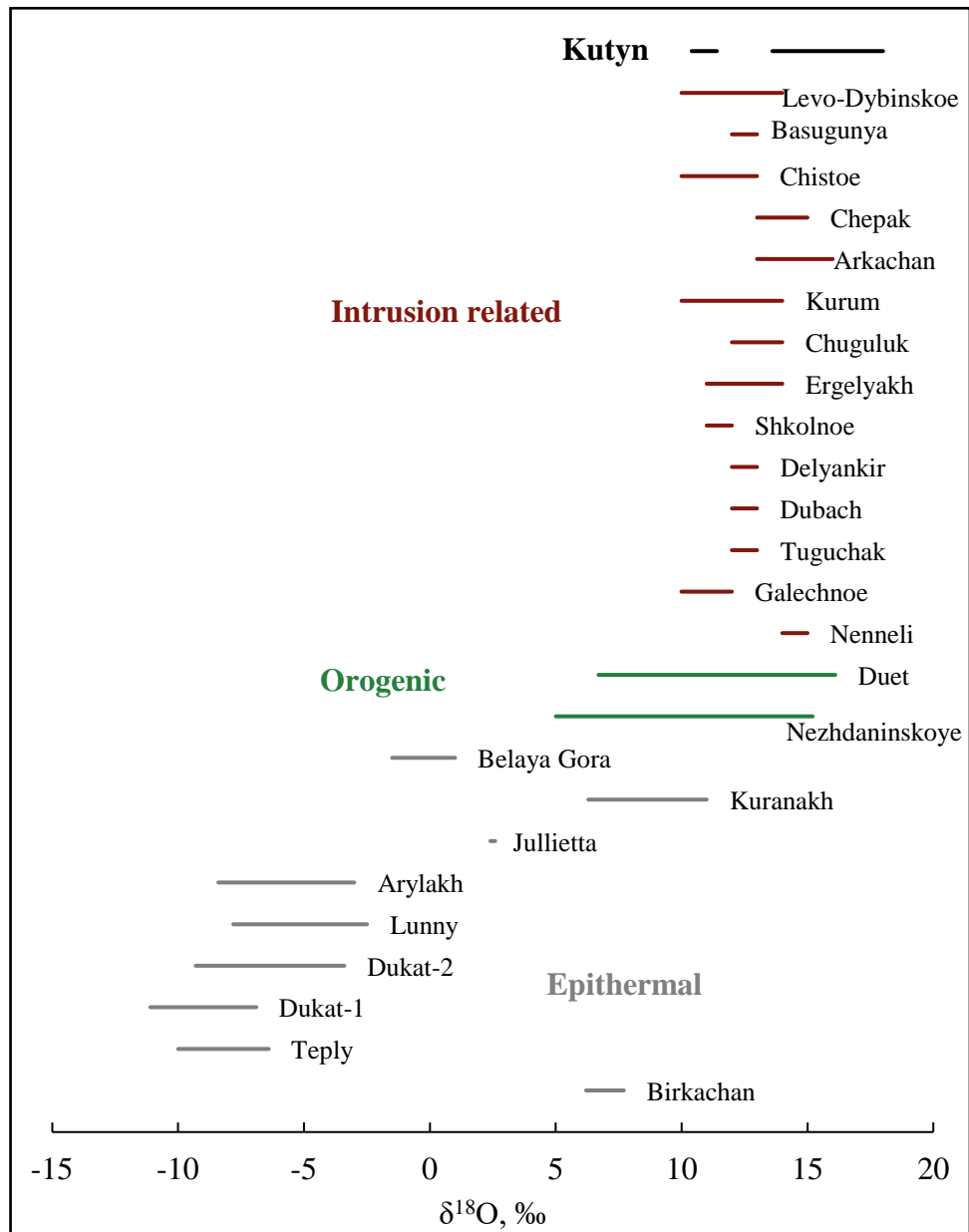


Figure 7.5. Oxygen isotopic composition of quartz or potassium feldspar of epithermal, orogenic and intrusion-related gold deposits of the Far East (according to Goryachev, Pirajno, 2014; Vikent'eva et al., 2018 with author's additions)

Based on the isotopic composition of quartz and sericite from a sample of metasomatites with a developed Au-Tr-Apy association, the temperature of mineral formation was estimated at 250°C, which is in agreement with the results of thermobarogeochemical studies. Calculations were carried out according to the equations (Zheng et al., 1993a, b).

The isotopic composition of oxygen in the mineral-forming fluid is calculated according to the fractionation equation in hydrothermal systems (Ohmoto, 1986), according to the formula

$\delta^{18}\text{O}_{\text{quartz}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{wat}} = 3,34 \cdot (10^6/T^2) - 3,31$, where T – temperature in Kelvins (Matsuhisa et al., 1979). The temperature values obtained from the isotopic geothermometer (quartz-sericite) or by the homogenization temperature of fluid inclusions were used for the calculation.

Isotopic composition of oxygen of fluid in equilibrium with quartz from metasomatites for temperatures 250–300°C characterized by values from 1.54 up to 4.57 ‰ (Table. 7.3). The oxygen isotopic composition of the fluid in equilibrium with vein quartz is inhomogeneous: at temperatures of about 200°C one value corresponds to a lightweight composition (2.01 ‰), others – weighted (5.89–6.89‰). The first values are typical for meteoric waters, the second ones – for magmatogenic and metamorphogenic (Hoefs, 2015). Thus, the isotopic composition of the fluid in equilibrium with quartz from veins indicates two types of mineral-forming solutions – lightweight meteoric and weighted magmatogenic or metamorphogenic. The oxygen composition of the metasomatite fluid reflects a mixture of these sources, whereas differences in the isotopic compositions of the oxygen of fluid in equilibrium with quartz from veins may indicate heterogenization of the fluid as a result of decompression accompanying the process of veining and hydrothermal brecciation.

It should be noted that significant variations in the oxygen composition of the fluid are real, since they depend not only on the temperatures used in the calculation, but also rely on significantly different compositions of oxygen of quartz (Goldfarb et al., 2015).

It is well known that the $\delta^{18}\text{O}$ of the magmatogenic fluid varies from 6 to 10 ‰, and the metamorphogenic fluid varies from 5 to 25 (Hoefs, 2015). For orogenic gold deposits, the interval $\delta^{18}\text{O}$ of the mineral-forming fluid is from 4 to 15 ‰ (Ridley, Diamond, 2000; Bierlein, Crowe, 2000). $\delta^{18}\text{O}$ of the fluid of the Kutyn deposit falls within the range of variations in the composition of the oxygen fluid of both deposits associated with intrusions and orogenic deposits of the Far East (Fig. 7.6).

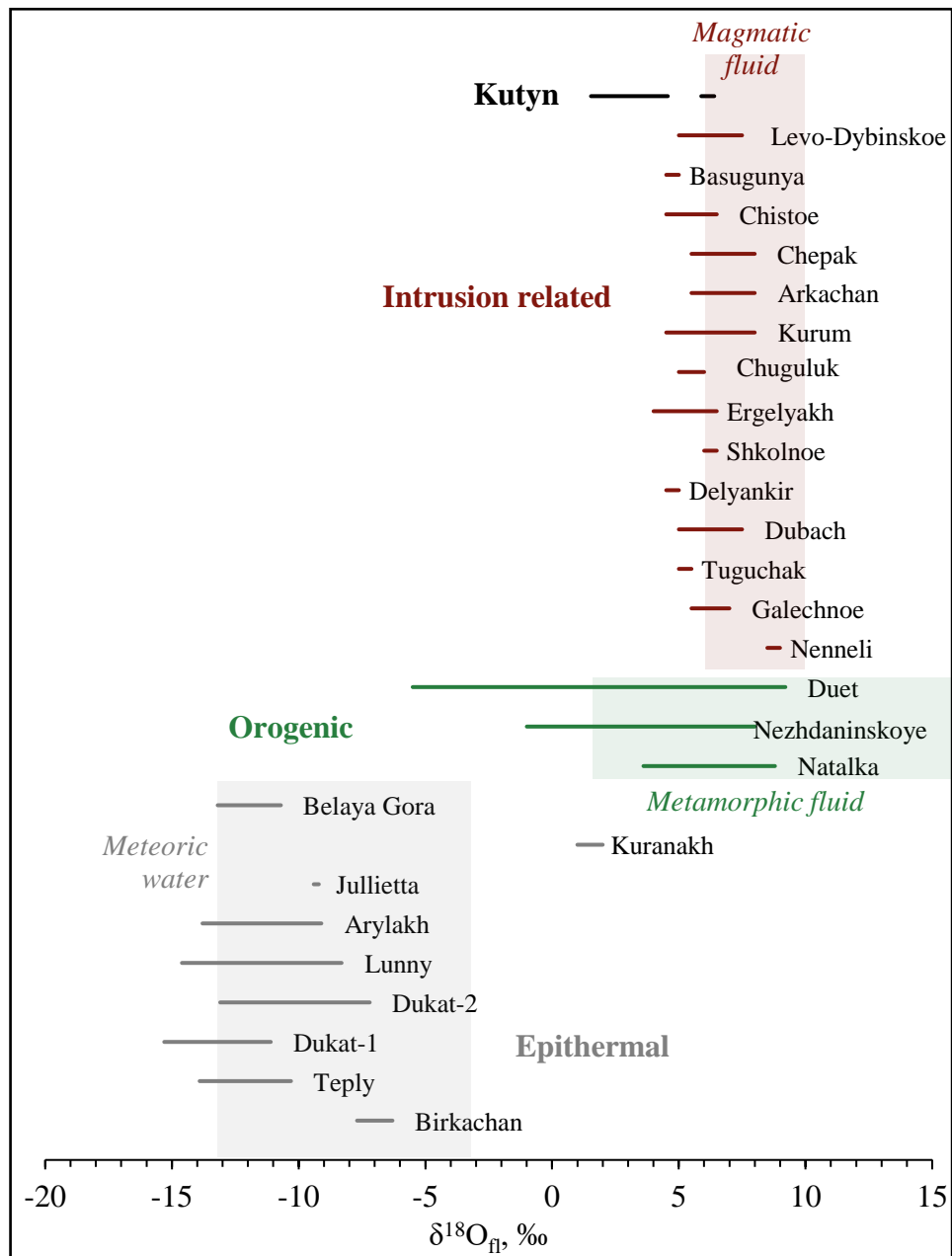


Figure 7.6. Isotopic composition of oxygen of mineral-forming fluid of epithermal, orogenic and intrusion-related gold deposits of the Far East (according to Goryachev, Pirajno, 2014; Vikent'eva et al., 2018; Hoefs, 2015 with author's additions)

Probably, the values of $\delta^{18}O$ of the mineral-forming fluid of the Kutyn deposit reflect a mixture of fluids of various origins - isotope-heavy magmatogenic and/or metamorphogenic and isotope-light meteoric, which confirms the complex nature of ore-forming solutions, including fluids separated from the magmatic chamber or formed during dehydration during contact or regional metamorphism, as well as deep meteoric waters. (Bortnikov, 2006).

The isotopic composition of oxygen and carbon has been studied in dolomite from carbonate-quartz veins of the Kutyn deposit (Table 7.4, Fig. 7.7). The isotopic composition

corresponds to the composition of hydrothermal carbonate (Hoefs, 2015), and also falls into the field of distribution of carbonates of the Darasun gold deposit (from -0.5 to $+17.6$ $\delta^{18}\text{O}$ and from -6.7 to $+1.1$ $\delta^{13}\text{C}$) (Prokofiev et al., 2010).

Table. 7.4. Isotopic composition of oxygen and carbon of dolomite and coexisting fluid of the Kutyn deposit

Sample	Description	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	T, °C	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$
K-564	Vein in metasandstone	11.6	-6.1	200	1.31	-6.88
K-335-2	Vein on metagranodiorite	14.7	-4.6	200	4.41	-5.38

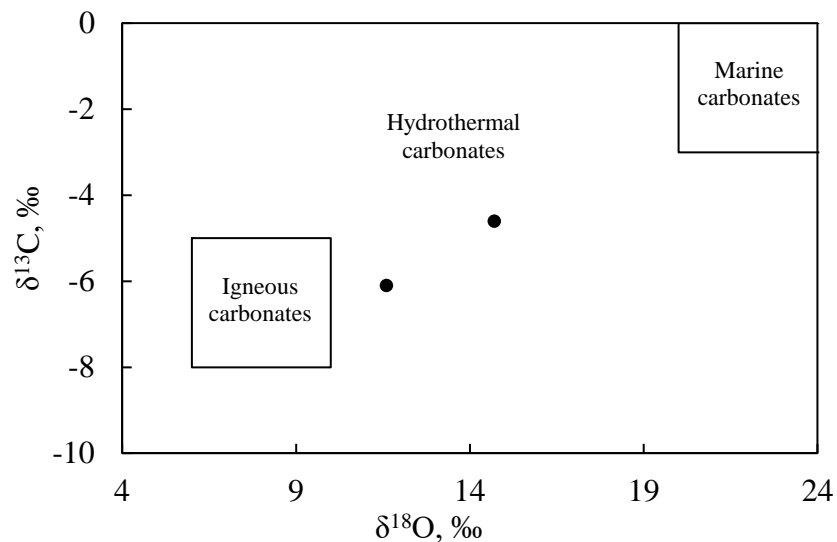


Figure 7.7. Isotopic composition of oxygen and carbon in vein carbonates of the Kutyn deposit (field – by Valley, 1986)

The isotopic compositions of oxygen and carbon in the mineral-forming fluid are calculated according to the fractionation equations in hydrothermal systems according to the formulas (Zheng, 1999; Ohmoto, Rye, 1979):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{dolomite}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{wat}} = 4,06 \cdot (10^6/T^2) - 4,65 \cdot (10^3/T) + 1,71;$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{dolomite}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8,914 \cdot (10^8/T^3) + 8,737 \cdot (10^6/T^2) - 18,11 \cdot (10^3/T) + 8,44,$$

where T – temperature in Kelvins. The average homogenization temperatures of fluid inclusions in quartz of the vein gold-pyrite association were used in the calculation.

The isotopic compositions of the oxygen of the fluid, estimated from quartz and dolomite, are in good agreement with each other.

The values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{fluid}}$ correspond to the composition of mantle and magmatic carbon, falling in the range of -7...-2 and -6...-2, respectively (Jia, Kerrich, 2000). On the other hand, they also fall into the range of carbon isotopic composition of carbonates from orogenic gold deposits – from -11 to 2 % (McCuaig and Kerrich, 1998). Minor variations may indicate the homogeneity of the mineral-forming fluid, and also indicate in favor of fluid-dominant mineral formation at the vein stage, when the influence of host rocks is small (Goldfarb, Groves, 2015).

7.2.2. Isotopic composition of sulfur

To assess the source of the ore material, the isotopic composition of sulfur of sulfides (pyrite and arsenopyrite) from productive associations (Au-Ttr-Apy and Au-Py) of the Kutyn deposit, as well as from the ore-bearing veins of Albazino was determined.

The analysis was carried out by the method of gas isotope mass spectrometry with double discharge on the Delta V Advantage mass spectrometer (IGM SB RAS, Novosibirsk, analyst V.N. Reutsky).

The isotopic composition of sulfur of sulfides is given below (Table 7.5).

Table 7.5. Isotopic composition of sulfur sulfides and coexisting fluid of the Kutyn and Albazino deposits

Sample	Deposit, ore zone	Mineral	Association	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	T, °C	$\delta^{34}\text{S}_{\text{fluid}}$ ‰
K-348-2	Kutyn, Geofyzicheskaya	Pyrite	Au-Ttr-Apy	-1.4	250-300	-2.9...-2.6
K-348-1	Kutyn, Geofyzicheskaya	Arsenopyrite	Au-Ttr-Apy	-0.4	250-300	-1.9...-1.6
K-558/5	Kutyn, Juaty	Pyrite	Au-Ttr-Apy	-0.2	250-300	-1.7...-1.4
0947-033	Kutyn, Sedlovinnaya	Pyrite	Au-Py	1.4	200	-0.4
Алб-12	Albazino, Ekaterina	Pyrite	- (veins)	-0.2	-	-

Values of $\delta^{34}\text{S}$ they vary from -1.4 to +1.4 and fall into the sulfur range of the magmatic source – from -5 to 5 ‰ (Ohmoto, 1986). On the other hand, the resulting compositions also fall into the range of variations $\delta^{34}\text{S}$ sulfides of orogenic deposits – -3...+9 ‰ (Ridley, Diamond, 2000). The isotopic composition of sulfur of sulfides from the gold deposits of the Far East of

various genesis varies significantly (Fig. 7.8). A narrow range of values of the isotopic composition of sulfur of sulfides may indicate a single homogeneous source of ore material.

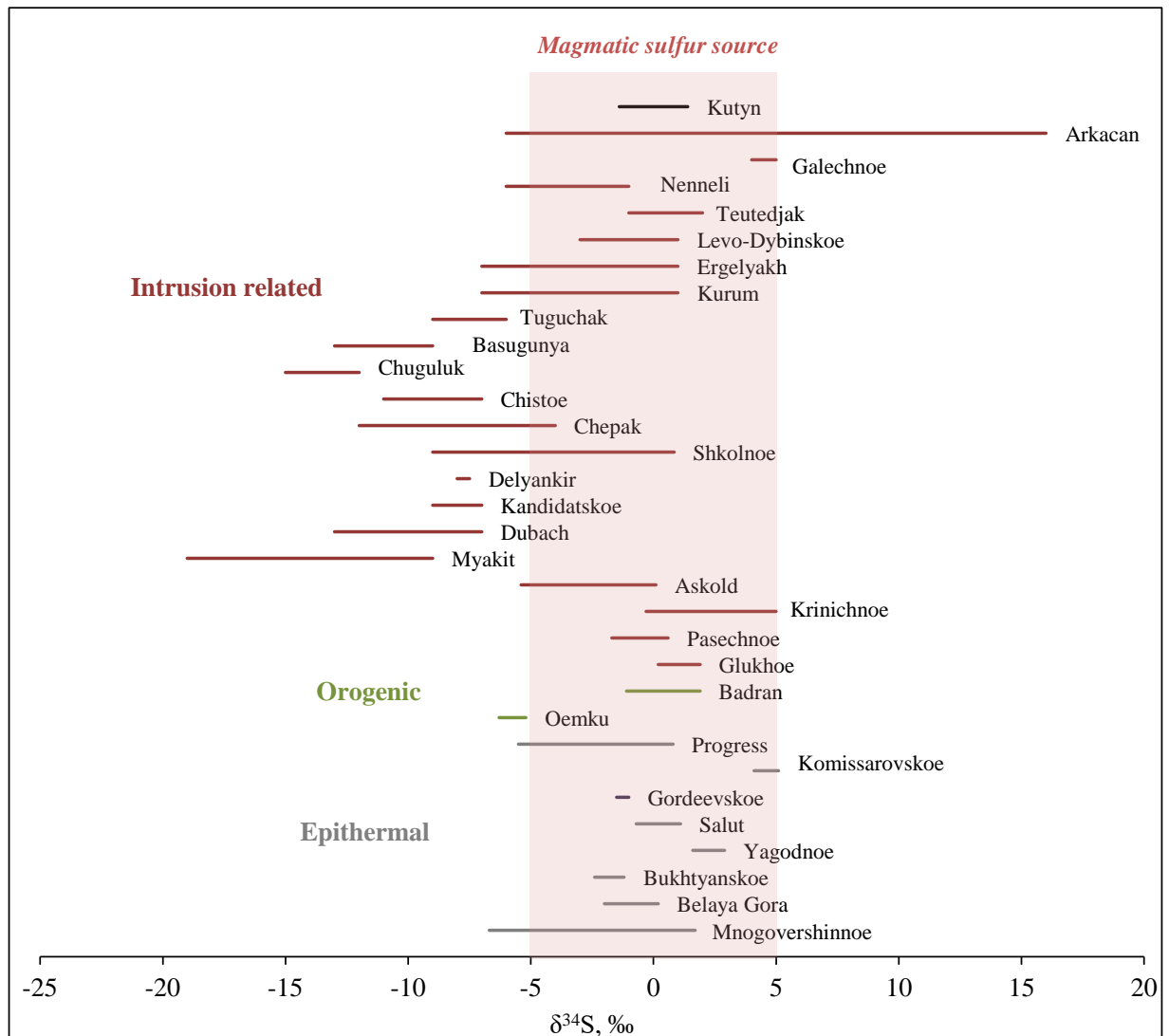


Figure 7.8. Isotopic composition of sulfur of sulfides of epithermal, orogenic and intrusion-related gold deposits of the Far East (according to Vikent'eva et al., 2018; Ishihara et al., 1996; Volkov et al., 2011; Fridovsky et al., 2022; Goryachev, Pirajno, 2014 with author's additions)

The isotopic composition of sulfur in an equilibrium fluid is calculated by the equation (Ohmoto, Rye, 1979): $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = 0.4 \cdot (10^6/T^2)$, where T – temperature in Kelvins. The same formula is used for a fluid in equilibrium with arsenopyrite (Clayton, Spiro, 2000; Bortnikov et al., 2010). The calculation uses the average homogenization temperatures of fluid inclusions in quartz, as well as the results of an isotopic quartz-muscovite geothermometer. Isotopic composition of sulfur of a fluid in equilibrium with sulfides of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite

association, for 250–300°C falls into the interval -2.9...-1.4 ‰. $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ of a fluid in equilibrium with a vein Au-Py association at 200 °C makes -0.4 ‰ (Table 7.5).

7.2.3. Pb-Pb isotopy

To assess the metal source at the Kutyn deposit, the isotopic composition of Pb in sulfides (pyrite and arsenopyrite) of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite association in two samples was determined.

Isotopic analysis of Pb and U was performed on a Triton TI multicollector mass spectrometer at the IPGG RAS in the mode of simultaneous registration of ion currents of the studied elements with an error within the experiment of 0.01% (2σ). The isolation of U and Pb from the samples was carried out according to a standard procedure (Manhes et al., 1984). Correction of Pb isotopic ratios for fractionation was carried out according to the method (Melnikov, 2005). The errors (2σ) in measuring isotopic ratios determined by a series of parallel analyses of the BCR-1 breed standard do not exceed 0.03%, 0.03% and 0.05% for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, accordingly. Analyst Savatenkov V.M.

The results of the analyses are given below (Table 7.6).

Table 7.6. Isotopic composition of Pb in pyrite and arsenopyrite of the Kutyn deposit

Sample	C Pb, ppm	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	T	μ	k
K-348(1) Apy	232.33	18.090	15.503	38.171	203	8.92	3.94
K-348(2) Py	242.33	18.139	15.524	38.224	210	8.98	3.94
K-558/5(3) Py	80.49	18.114	15.516	38.210	212	8.95	3.95

Note: calculation according to the two-stage model (Stacey, Kramers, 1975).

The isotopic characteristics of Pb in sulfides from the studied samples do not show significant variations and any natural differences between the two samples. At the same time, the Pb isotopic compositions in the studied sulfides form a trend in two diagrams (Fig. 7.9, the trend is represented by an orange arrow), reflecting the participation of two sources in the formation of sulfide mineralization of the deposit. The position of the points of the studied sulfides relative to the composition of the depleted mantle, as well as the direction of these trends, indicates an insignificant role of the mantle component in the formation of the isotopic characteristics of Pb in the studied sulfides, as is the case in most deposits of the continental margin. According to the trend direction, the isotopic composition of Pb in the Kutyn deposit was formed, on the one hand, with the participation of the upper crust substance represented by young sediments, and on the other hand, by the products of erosion of the ancient crystalline basement. The involvement of the

substance of the ancient foundation is indicated by the displacement of the points of the sulfides of the Kutyn deposit to the left relative to the two-stage geochron in the area of ancient model ages. This is due to the fact that rocks of ancient crystalline foundations, as a rule, undergo transformation under conditions of metamorphism of high-temperature facies. This transformation is accompanied by the removal of U with other mobile elements from metamorphosed rocks into the upper horizons of the continental crust, which leads to a "slowdown" of the isotopic evolution of Pb in these rocks. Thus, rocks of ancient crystalline foundations are often characterized by a less radiogenic Pb composition, compared with younger juvenile formations. The ancient nature of the source of ore matter in the Kutyn deposit is also indicated by the isotopic characteristics of Nd in ore-bearing rocks corresponding to the Sm-Nd model age, which is significantly older relative to the age of the deposit. The rocks of the Okhotsk Early Archean complex located southwest of the Kutyn deposit can be considered a probable source of this component. Similarly, the shift of the isotopic characteristics of Pb in galena from the deposits of the Verkhoyano-Kolyma folded system to the region of "primitive" lead may be due to the participation of erosion products of ancient rocks of the Omolon massif (Rostovsky, 2005).

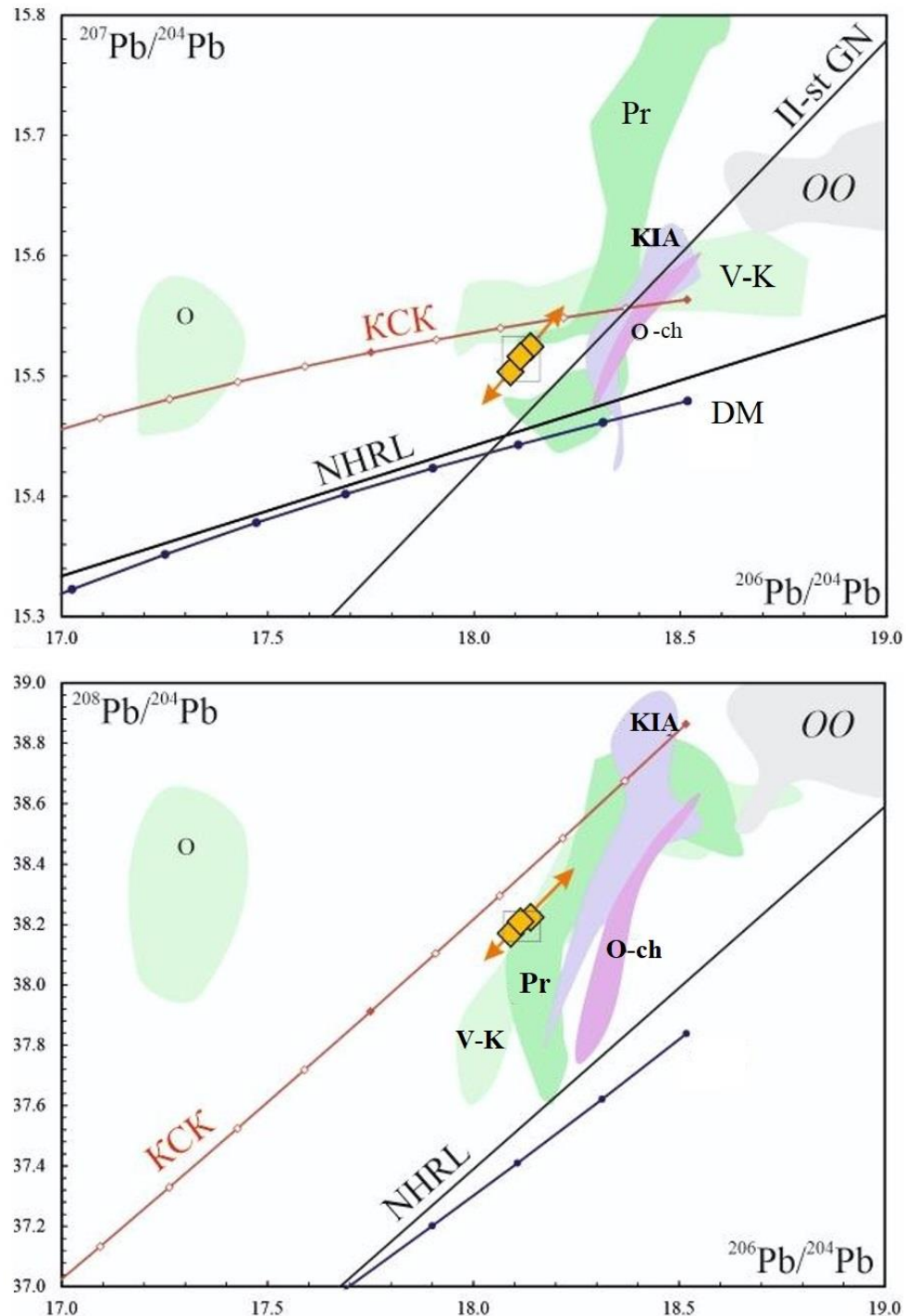


Figure 7.9. The position of sulfides of the Kutyn deposit on Pb-Pb diagrams with fields of the isotopic composition of Pb in galena of ore deposits of East Asia (according to Rostovsky, 2005) NHRL – North Hemisphere Reference Line, a line approximating the composition of MORB basalts with depleted parameters and reflecting the current isotopic composition of Pb in the upper mantle. DM is the line of evolution of the isotopic composition of Pb in the upper mantle according to the model (Kramers, Tolstikhin, 1997). KCK is the line of evolution of the Pb isotopic composition in the continental crust of the Siberian craton according to (Larin et al., 2021). The segments between the nodes on the model trends correspond to an interval of 100 million years. OO – isotopic composition of Pb in oceanic sediments according to (Plank, Langmuir, 1998). II-st GN – geochron at the time of 100 million. years according to the two-stage model (Stacey, Kramers, 1975). Fields of Pb isotopic composition in galena of ore deposits in East Asia according to (Rostovsky, 2005): Pr – Primorye (Khankai massif and Sikhote-Alin fold system, East Sikhote-Alin volcanic-plutonic belt); O-Ch - Okhotsk–Chukotka volcanic-plutonic belt; KK - Kuril Island arc, Kamchatka, Japanese island arc; O – Omolon massif; V-K – Verkhoyano-Kolyma folded system.

Of course, the assumptions made are purely hypothetical and require further justification, since the data obtained on the isotopic characteristics of Pb in the sulfides of the Kutyn deposit are the first for this region and require additional isotopic studies concerning both ore formations and host rocks for a more specific and reliable interpretation.

It should be noted that the isotopic composition of lead sulfides of orogenic, epithermal and intrusion-related deposits shows different values depending on belonging to gold belts, without connection with the genetic type of the deposit (Goryachev, Pirajno, 2014). The isotopic composition of the lead of gold ore deposits located within the eastern part of the Mongol-Okhotsk orogenic belt is characterized by a significant contribution of the mantle component, which sharply distinguishes them from the Kutyn deposit. The isotopic composition of the Kutyn deposit lead is close to the compositions of the continental margin deposits (Goryachev, Pirajno, 2014).

Chapter 8. On the genesis of the Kutyn deposit

The study of mineralogy, petrology, geochemistry of the Kutyn deposit provides information that allows us to approach the question of its genesis. At the same time, attention is focused on solving the following problems: the nature of the relationship of metasomatism with the alleged ore-bearing granodiorites, the stages of ore formation, the physico-chemical conditions of manifestation at various stages of mineralization, the composition and source of mineral-forming fluids and ore matter.

8.1. Age ratios of ore-bearing metasomatites and granodiorites of the Birandjinsky massif

The first data on the age of the granodiorites of the Birandjinsky massif, obtained by different isotopic methods, are in good agreement – 90.7 ± 1.7 (U-Pb, zircon, SHRIMP) and 92.7 ± 0.4 million years (Rb-Sr of the erochron), which may indicate a fairly rapid cooling and crystallization of the intrusive. The crystallization time of the Birandjinsky massif rocks corresponds to the second stage of magmatism of the Khingan-Okhotsk volcano-plutonic belt 110-80 million years ago (Geodynamics..., 2006). Similar ages (about 92 million years) have been established for granitoids of the Amur Sikhote-Alin terrane (Jahn et al., 2015), which confirms the presence of magmatism of this age. Gold deposits of close age are also known in the region (Fig. 8.1)

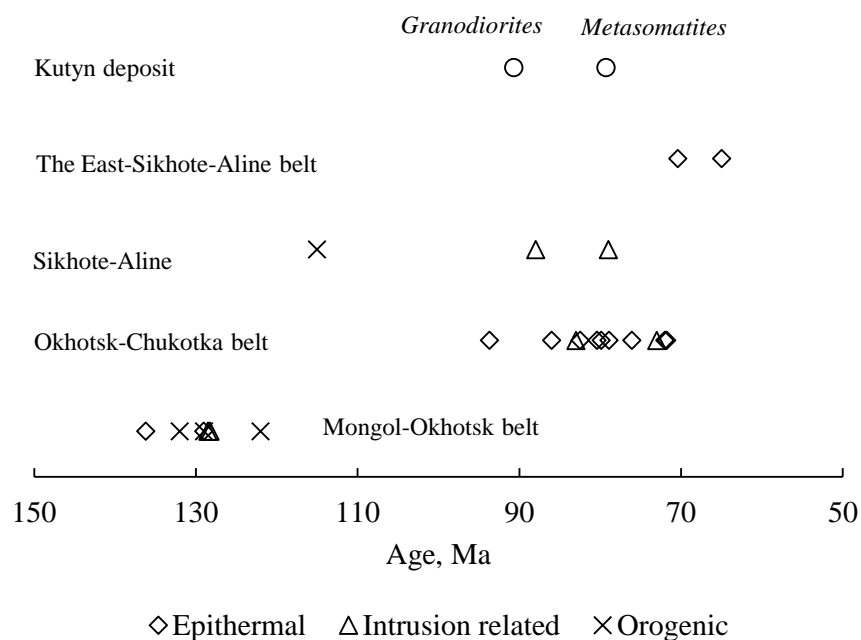


Figure 8.1. Age of gold deposits in the Far East

(according to Goryachev, Pirajno, 2014 with additions by the author)

The age of the gold-bearing quartz-sericite-carbonate metasomatites of the Kutyn deposit, determined by the Rb-Sr method, corresponds to 79.3 million years. Taking into account the limitations associated with the use of the Rb-Sr method for metasomatically altered rocks as a result of the mobility of Rb and Sr in these processes, we analyzed sericite from metasomatites using $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating by the stepwise heating method to control the data obtained. Unfortunately, there was a conditioned plateau with integral age values with a very high error of 91.6 ± 7.9 million years with an exceptionally uneven step spectrum, which does not give an unambiguous answer about the age of metasomatism. Taking into account the possibility of the impact of late thermal pulses on sericite, which could lead to the loss of radiogenic strontium and, as a consequence, the resulting "rejuvenation" of the age of metasomatism, we, nevertheless, prefer Rb-Sr age assessment.

The time gap thus revealed between the formation of granodiorites and berezites contradicts the idea of the connection of metasomatizing fluids with granodiorites of the second phase of the Birandjinsky massif (Azaryan et al., 2022b). As a rule, gold ore systems associated with intrusive complexes are considered to be the same age as the maternal intrusive with an age difference of no more than 2 million years (Hart, 2005). As a result, two scenarios can be assumed for the interpretation of the time gap. Considering the complex evolutionary series of rocks of the massif: from gabbrodiorites to granites, it is possible to assume a complex, polychronous nature of the manifestation of the metasomatic process, allowing for a variety of mineral parageneses in metasomatites, leading to the formation of several generations of sericite used in geochronological studies.

On the other hand, this time gap may be a consequence of the allometasomatic nature of gold mineralization, according to which ore-bearing fluids are produced by another intrusive source. Such a representation is in agreement with the multi-stage manifestation of the metasomatic process in this massif - the stage of gold-ore carbonate-quartz-sericite metasomatism is preceded by an intensive process of early chloritization – 230–280 °C, while the ore-bearing stage corresponds to a more high-temperature process - up to 370 °C. It is possible that the role of the dike complex represented by Late Cretaceous andesites, dacites and rhyolites has been underestimated at the studied object. Thus, the genesis of the nearby Albazino deposit is associated with a deeply eroded paleocalder volcanostructure (Trushin, Kirillov, 2018).

In addition, it should be taken into account that deposits are known in the Sikhote-Alin province of the Pacific gold belt, in the history of which the ore-forming process is divorced from the magmatic stage. For example, the age of granitoids containing the Krinichnoye gold deposit (the Okraïnsko-Sergeyevsky complex of the Samarka terrane) is estimated at 104 ± 1 million years (Rb-Sr method), while the age of mineralization is 84.2 ± 2.1 million years (K-Ar method,

(Sayadyan, 2004)). At the Malinovskoye gold deposit (Zhuravlevo-Amur terrane), the age of ore-containing monzo-gabbro-diorites is 105.3 ± 1.0 million years (U-Pb method, zircon, (Sakhno et al., 2013)), and the age of ore mineralization corresponds to the interval of 100-90 million years (Re-Os method, (Dobroshevsky, Goryachev, 2021)).

8.2. Geochemistry of the metasomatic process

As it was shown above, mineral formation is associated with the processes of berezization. However, the earliest process is chloritization, which manifests itself in the replacement of biotite and hornblende with chlorite. As is known, this low-temperature autometasomatic process often completes the formation of intrusions.

The result of studying the petrography of rocks shows that gold is associated with the association of carbonate-sericite-quartz metasomatites. This process begins with the sericitization of plagioclase. At the same time, it should be borne in mind that the plagioclase of granodiorites corresponds to the fortieth number, which means that a very significant Ca resource arises when it is replaced. This component is realized in the form of carbonate of the dolomite-ankerite series. The presence of Fe-Mg-carbonate suggests that the formation of carbonate is due not only to the resource of Ca, but also to Fe and Mg released during the replacement of biotite and hornblende with sericite. That is, obviously, sericitization of dark-colored minerals - biotite, hornblende, and chlorite - occurs simultaneously with this process. The substitution of these minerals with mica releases a large amount of Mg, Fe, Ti, which are realized locally in the form of carbonates, as well as pyrite and rutile.

Silica removed from the rocks during metasomatoses was deposited in the veins. In the pyrite of the gold-pyrite association of veins, there are poikil inclusions of minerals from earlier associations of the metasomatic stage, which indicates the sequential formation of metasomatites first, and then veins.

8.3. Physico-chemical conditions of ore deposition

Based on the analysis of the mineral composition of ore-bearing metasomatites, their morphology, the nature of relationships, as well as the impurity composition of pyrite (to 6.9 wt. % As) and arsenopyrite (to 2.8 wt. % Sb and to 5.4 wt. % Te) – four consecutive ore associations of hydrothermal-metasomatic stage are distinguished at the Kutyn deposit: pyrite-arsenopyrite, gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite, telluride. The supergenic stage consists in the development of the goethite-arsenate association with the formation of submicron inclusions of native gold during the oxidation of gold-containing pyrite and arsenopyrite.

The obtained data on mineral (chlorite and stutzite-hessite thermometers, phengite and actinolite barometers) and isotopic (quartz-muscovite) geothermobarometers and thermobarogeochemical studies of fluid inclusions in quartz allowed us to estimate the P-T parameters of mineral formation for different stages. Thus, the formation of the gold ore gold-tertahedrite-arsenopyrite association in the metasomatites of the Kutyn deposit occurred from Ca-Mg-Na-K chloride solutions with medium temperature (240–370°C) parameters with salinity from 9.21 to 1.74 wt.% NaCl equiv. The pressure corresponds to 1.6 kbar. The gold-pyrite vein association is formed when 190–220°C from solutions of the same composition and with a decrease in salinity (from 9.21 to 0.71 wt.% NaCl equiv.). The composition of the gas phase of fluids is mainly present CO₂ (95–97 mol.%). The telluride association was formed in 140–165°C and pressure about 0.9 kbar from Ca-Na-chloride fluids of low salinity (from 1.2 to 3.0 wt.% NaCl equiv.) with CO₂ (from 0 to 85 mol.%), CH₄ (from 0 to 100 mol.%) and N₂ (to 89 mol.%)

The main parameters are given in Table 8.1.

Table 8.1. Physico-chemical parameters of the mineral associations formation

Association	Minerals	Au, %	Salts composition	Conc, wt.% NaCl equiv.	Gas	T, °C	P, kbar	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Qu}}/\delta^{18}\text{O}_{\text{fl}}$	$\delta^{34}\text{S}/\delta^{34}\text{S}_{\text{fl}}$
Pre-ore	Py-I, Chl	-	-	-	-	-	-	-	-
Apy-Py	Apy, Py; Po, Cpy, Sph...	-	-	-	-	-	<1.7 (Act)	-	-
Au-Ttr-Apy	Apy, Ttr., Au; Py, Sph, Brn, Gn, Stb	650–780	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ - KCl NaCl	1.74-9.21	CO ₂ ± CH ₄ (3%)	240-370 (Thom FI) 360 (TGA FI) 250 (O Qu-Ms)	1.6 (Fen)	10.4-11.4 / 1.54-4.57	-1.4...- 0.2 / - 2.9...-1.4
Au-Py	Py, Au	730–770	CaCl ₂ -NaCl-MgCl ₂ - KCl NaCl	0.71-5.71	CO ₂ +CH ₄ (up to 5%)	193-220 (Thom FI) 208 (TGA FI)	-	13.6 – 18.0 / 2.01-6.40	1.4 / -0.4
Te	Hs, St, Col, Ttr	-	CaCl ₂ -NaCl	1.23-2.90	CO ₂ , CH ₄ , 89%N ₂ +11%CH ₄	140-165 (Thom FI) 120±15 (Hs-St)	0.9	-	-
Ght-Ars	Ght, Ars, Au	998	-	-	-	-	-	-	-

Notes: TGA – thermogravimetric analysis, Chl – chlorite geobarometer, Fen – phengite geobarometer, Act – actinolite geobarometer, Hs-St – hessite-stutzite geothermometer.

8.4. Sources of ore matter and ore-forming solutions

The results of the study of fluid inclusions and oxygen isotopic composition indicate a single evolved fluid from the metasomatic to the vein stage of mineral formation.

Wide range of oxygen isotopic composition values $+10.4...+18.0$ ‰ $\delta^{18}\text{O}$ in quartz from gold-bearing metasomatites and quartz veins indicates a mixture of fluids of various origins – isotopically heavy magmatogenic and isotopically light meteoric.

The composition of the mineral-forming water-salt fluid is dominated by Na chlorides, as well as Ca and Mg. Systematic reduction of salinity (from 9.21 to 0.71 wt. % eq. NaCl) and solution temperatures, features of the oxygen isotopic composition of quartz metasomatites and veins indicate two types of mineral-forming solutions - isotope-light low-temperature slightly salted meteoric and isotope-weighted high-temperature concentrated magmatogenic or metamorphogenic. During the formation of metasomatites, the two named fluid sources mix with each other, and at the stage of veining formation and hydrothermal brecciation, the ore-forming fluids are heterogeneous. This is also evidenced by the compositions of the gas phase of inclusions in quartz: CO_2 is noted in metasomatites, quartz veins are characterized by different compositions of the gas of inclusions: from pure CO_2 to substantially methane and nitrogen.

The narrow range of sulfur isotopic composition – $-1.4...1.4$ ‰ $\delta^{34}\text{S}$ in sulfides indicates its magmatic source and indicates a single homogeneous source of ore matter.

The oxidation of primary gold-containing sulfides (arsenopyrite, pyrite) leads to the concentration of gold scattered in them in the form of its own phase of high-grade native gold. The predominance among the oxidized As-containing phases of a mixture of Ca-Fe-arsenate and As-containing iron oxy-hydroxide and a subordinate amount of skorodite among hypergenic arsenic minerals indicate elevated pH values during oxidation (Vink, 1996, Paktunc et al., 2015).

Summing up the above, we note that despite the fact that Turonian magmatism is probably not ore-producing, the magmatogenic nature of mineralization at the Kutyn deposit is beyond doubt. This view is confirmed by a number of factors, including the stability and diversity of the mineral composition, the spread of tourmaline in ores, the association of gold with As, Sb, Te, the change of mineral paragenesis during metasomatism, the carbon dioxide-water composition of hydrothermal fluid, the isotopic composition of sulfur and oxygen.

The isotopic composition of Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 18,139 – 18,090, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15,524 – 15,503) estimated for the first time for this territory indicates the formation of rocks of the Kutyn deposit with the participation of young sediments of the upper crust source and erosion products of the ancient crystalline basement. The ancient nature of the source of ore matter in the Kutyn deposit is also indicated by the isotopic characteristics of Nd in ore-bearing rocks corresponding to the Sm–Nd model age – 609–628 million years, significantly older relative to the age of the deposit

(Azarian et al., 2022b). The rocks of the Okhotsk Early Archean complex located southwest of the Kutyn deposit can be considered a probable source of this component.

Conclusion

The gold-bearing metasomatites of the Kutyn deposit are spatially confined to the endo-exocontact zone of the granodiorites of the Birandjinsky massif, develop along granodiorites and host sandstones and are represented by sericite-carbonate-quartz metasomatites of the berezite formation. The transformation of rocks is associated with carbonic acid-potassium metasomatism, manifested in a significant introduction of carbonic acid and potassium, removal of sodium and aluminium, redistribution of calcium, magnesium and iron, and deposition of silica in veins.

The mineral composition of metasomatites and ore-bearing veins is a consequence of the substitution of the rock-forming minerals of granodiorites and sandstones – plagioclase, biotite, amphibole – and the formation on their basis of a metasomatic association of minerals consisting of quartz, sericite, carbonate of the dolomite-ankerite series, pyrite.

Based on the study of the morphology and composition of rock-forming and ore minerals and their relationships at the Kutyn deposit, four paragenetic associations were identified: **pyrite-arsenopyrite, gold-tetrahedrite-arsenopyrite, gold-pyrite and telluride**. The nature of the separation and the relationship of minerals allow us to distinguish here two stages of mineral formation – metasomatic and vein, corresponding to the hydrothermal-metasomatic stage. The **goethite-arsenate** association of the hypergenic stage is developed in the oxidation zone.

The most common ore minerals of the Kutyn deposit are pyrite and arsenopyrite, and the composition of the latter varies significantly, the impurities of Sb and Te are characteristic. Native gold is characterized by a fineness of 650–780 ‰, less often – 810–890 ‰. The main volume of gold is associated with gold-bearing pyrite and arsenopyrite. During the oxidation of gold-containing sulfides, the released gold forms submicron secretions of high-grade gold in secondary minerals. Other mineral forms of precious metals are represented by Ag-containing tetrahedrite, acanthite, tellurides: hessiite, petzite, stutzite. In addition to the Au and Ag tellurides listed above, altaite, tellurantimon, and coloradoite are present in the ores. The evolution of noble-metal mineralization at the Kutyn deposit is controlled by a decrease in temperature and variations in the fugitivity of sulfur and tellurium.

The formation of gold ore mineralization occurred against the background of a decrease in temperature from the medium-temperature conditions of the gold-tetrahedrite-arsenopyrite (240–370°C) association to low-temperature vein gold-pyrite (190–220 °C) from Ca-Mg-Na-K chloride solutions with a decrease in salinity from 9.21 to 0.71 wt.% NaCl equiv. The telluride association was formed at 140–165°C from Ca-Na-chloride fluids of low salinity (from 1.2 to 3.0 wt.% NaCl equiv.). The pressure of mineral formation is estimated at an interval of 0.9–1.6 kbar.

Isotope-geochronological methods (U-Pb, Rb-Sr) have established the age of formation of granodiorites of the Birandjinsky massif – 90.7 ± 1.7 (U-Pb, zircon, SHRIMP) and 92.7 ± 0.4 million years (Rb-Sr of the isochron), while ore-bearing quartz-sericite–carbonate metasomatites were formed later – 79.3 ± 0.5 Ma (Rb-Sr isochron), which suggests the allometasomatic nature of the gold mineralization of the Kutyn deposit.

A narrow range of sulfur isotopic composition – $-1.4 \dots 1/4 \delta^{34}\text{S}$ in sulfides indicates its magmatic source and indicates a single homogeneous source of ore matter. A wide range of oxygen isotopic composition values $+10.4 \dots +18.0 \text{‰} \delta^{18}\text{O}$ in quartz from gold-bearing metasomatites and quartz veins indicates a mixture of fluids of various origins – isotopically heavy magmatogenic and isotopically light meteoric.

The isotopic composition of Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 18.139 – 18.090, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 15.524 – 15.503) indicates the formation of rocks of the Kutyn deposits with the participation of young sediments of the upper crust source and erosion products of the ancient crystalline basement, the ancient nature of which is also indicated by the isotopic characteristics of Nd in ore-bearing rocks corresponding to the Sm-Nd model age, significantly more ancient relative to the age of the deposit.

Reference list

1. *Afifi A.M., Kelly W.C., Essene. J.* Phase relations among tellurides, sulfides, and oxides: I. Thermochemical data and calculated equilibria. *Econ. Geol.* **1988**. Vol. 83. P. 377–394.
2. *Alekseev A.S., Starostin V.I.* New gold deposit in the Lower Amur region Chulbatkan (Khabarovsk Krai) // *Vestnik of Moscow University. Series 4. Geology.* **2017**. № 1. P. 33–38.
3. *Arbuzov S.I., Rikhvanov L.P.* Geochemistry of radioactive elements. Tomsk: Tomsk Polytechnic University. un-T. **2009**. 315 p.
4. *Avchenko O.V., Vakh A.S., Goryachev N.A., Alexandrov I.A., Velivetskaya T.A., Kapitonov I.N.* Genesis of the Berezite gold-polymetallic deposit (based on data on the isotopic composition of lead, oxygen and sulfur) // *DAN.* **2013**. Vol. 453. No. 2. pp. 185-189.
5. *Azarian A.M., Badanina E.V., Anisimov I.S.* Mineral composition of ores of gold-bearing metasomatites of the Utinsky deposit (Khabarovsk Krai) // *Notes of the RMO.* **2022a**. CLI. № 3. P. 16-36.
6. *Azarian A.M., Badanina E.V., Savatenkov V.M., Kuznetsov A.B.* Age and the problem of the genesis of the Kutyn gold deposit, Khabarovsk Krai // *Report. RAS. Earth sciences.* **2022b**. V. 597. № 2. P. 187–193.
7. *Barton P.B. Jr, Skinner B.J.* Sulfide mineral stabilities // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. N.Y.: Wiley Interscience, **1979**. P. 278–403.
8. *Berger B.R., Ayuso R.A., Wynn J.C., Seal R.R.* Preliminary model of porphyry copper deposits // *USGS Open-File Report.* **2008**. N. 1321. 55 p.
9. *Bhattacharaya S., Panigrayi M.K.* Heterogeneity of fluid characteristics in the Ramagiri-Penakacherla area of the eastern part of the Darvar craton: connection with gold mineralization // *Geology and geophysics.* **2011**. Vol. 52. No. 11. pp. 1821-1834.
10. *Bierlein F.P., Crowe D.E.* Phanerozoic orogenic lode gold deposits. *Reviews in Economic Geology.* **2000**. Vol. 13. P. 103–139.
11. *Bodnar R.J., Vityk M.O.* Interpretation of microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions / *Fluid inclusions in minerals, methods and applications*. Ed. by De Vivo B, Frezzotti M.L. // *Virginia Tech, Blacksburg,* **1994**. P. 117-130.
12. *Borisenko A.S.* Study of the salt composition of gas-liquid inclusions in minerals by cryometry // *Geology and geophysics.* **1977**. No. 8. pp. 16-27.
13. *Bortnikov N.S., Kramer Kh., Genkin A.D., Krapiva L.Ya., Santa Cruz M.* Paragenesis of gold silver tellurides in the Florencia deposit, Cuba. *International Geology Review.* **1988**. Vol. 30 (3). P. 294–306.

14. *Bortnikov N.S.* Geochemistry and Origin of the Ore-Forming Fluids in Hydrothermal-Magmatic Systems in Tectonically Active Zones // *Geology of Ore Deposits*. **2006**. Vol. 48. N. 1. P. 1-22.
15. *Borodaevskaya M.B., Rozhkov I.S.* Deposits of gold // *Ore deposits of the USSR*. M.: Nedra. **1976**. Vol. 3. P. 5-76.
16. *Bortnikov N.S., Kramer H., Genkin A.D., Krapiva L.Ya., Santa Cruz M.* Paragenesis of gold and silver tellurides in the Florencia gold deposit (Republic of Cuba) // *Geology of ores. deposits*. **1988**. No. 2. Pp. 49-61.
17. *Bortnikov N.S., Bryzgalov I.A., Krivitskaya N.N. Prokofiev V.Yu., Vikentieva O.V.* Mayskoye multi-stage veined-interspersed gold-sulfide deposit (Chukotka, Russia): mineralogy, fluid inclusions, stable isotopes (O and S), history and conditions of formation // *Geology of ores. deposits*. **2004**. Vol. 46. No. 6. P. 475-509.
18. *Bortnikov N.S., Gamyarin G.N., Vikentieva O.V., Prokofiev V.Yu., Alpatov V.A., Bakharev A.G.* Composition and origin of fluids in the hydrothermal system of the Nezhdaninsky gold deposit (Sakha-Yakutia, Russia) // *Geology of Ores. deposits*. **2007**. V. 49. No. 2. pp. 99-145.
19. *Bortnikov N.S., Gamyarin G.N., Vikentieva O.V., Prokofiev V.Yu., Prokopiev A.V.* Gold-antimony deposits Sarylakh and Sentachan (Sakha-Yakutia): an example of combining mesothermal gold-quartz and epithermal antimonite ores // *Geology of ores. deposits*. **2010**. Vol. 52. No. 5. P. 381-417.
20. *Bowers T.S., Helgeson G.H.* Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O–CO₂–NaCl on phase relations in geologic systems. Equation of state for H₂O–CO₂–NaCl fluids at high pressures and temperatures // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **1983**. Vol. 47. P. 1247–1275.
21. *Bozkaya O., Bozkaya G., Uysal I.T., Banks D.A.* Illite occurrences related to volcanic-hosted hydrothermal mineralization in the biga peninsula, NW Turkey: Implications for the age and origin of fluids // *Ore Geology Reviews*. **2016**. Vol. 76. P. 35-51.
22. *Bukhanova D.S., Plechov P.Yu.* Conditions of formation of the Au-Cu-porphyry deposit Malmyzhskoye, Khabarovsk Krai (according to the study of fluid inclusions) // *Bulletin of KRAUNTS: Earth Sciences*. **2017**. Vol. 34. No. 2. P. 61-71.
23. *Bukhanova D.S.* The first data on the age of the Malmyzhsky gold-copper-porphyry deposit, Khabarovsk Krai // *Mat. conf. "New in the knowledge of ore formation processes"*, IGEM RAS, Moscow. **2018**. P. 81-82.
24. *Bukhanova D.S., Kuttyrev A.V., Sidorov E.G., Chubarov V.M.* The first discovery of platinum group minerals in the ores of the Malmyzh gold-copper-porphyry deposit, Khabar Krai, Russia // *ZRMO*. **2020**. Vol. 149. No. 2. pp. 12-21.

25. *Bulakh A.G., Krivovichev V.G., Zolotarev A.A.* Mineral formulas. Thermodynamic analysis in mineralogy and geochemistry. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg State University. **1995**. 260 p.
26. *Bulakh A.G., Krivovichev V.G., Zolotarev A.A.* Structure, isomorphism, formulas, classification of minerals. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg State University. **2014**. 133 p.
27. *Burke E.A.J.* Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos* 2001. Vol. 55. P. 139–158.
28. *Chernyshev I.V., Shpikerman V.I.* Isotopic composition of ore lead as a reflection of the block structure of the central part of Northeast Asia // *DAN*. **2001**. Vol. 377. No. 4. pp. 530-533.
29. *Cabri L.J.* The distribution of trace precious metals in minerals and mineral products // *Mineral. Mag.* **1992**. Vol. 56. P. 289–308.
30. *Cathelineau M., Nieva D.* A Chlorite Solid Solution. Geothermometer the Los Azufres (Mexico) Geothermal System. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1985**. Vol. 91. P. 235–244.
31. *Chernyshev I.V., Prokofiev V.Yu., Bortnikov N.S., Chugaev A.V., Goltsman Yu.V., Lebedev V.A., Larionova Yu.O., Zorina L.D.* Age of granodiorite-porphry and berezites of the Darasun gold field (Eastern Transbaikalia, Russia) // *Geology of ore deposits*. **2014**. Vol. 56. No. 1. pp. 3-18.
32. *Chryssoulis S.L., McMullen J.* Mineralogical Investigation of Gold Ores. *Gold Ore Processing*. Elsevier. **2016**. P. 57–93.
33. *Clayton R.E., Spiro B.* Sulphur, carbon and oxygen isotope studies of early Variscan mineralisation and Pb-Sb vein deposits in the Cornubian Orefield: implications for the scale fluid movements during Variscan deformation // *Mineralium Deposita*. **2000**. Vol. 35. P. 315–331.
34. *Deditius A.P., Reich M., Kesler S.E., Utsunomiya S., Chryssoulis S.L., Walshe J., Ewing R.C.* The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2014**. Vol. 140. P. 644–670.
35. *Dobroshevsky K.N., Goryachev N.A.* On the age and geodynamic factors of the formation of the gold mineralization of the Malinovsky deposit (Sikhote-Alin gold-bearing province, Russia) // *Pacific Geology*. **2021**. Vol. 40. No. 3. pp. 28-40.
36. *Eyrish L.V., Sorokin A.P.* The root sources of gold-bearing placers of the Russian Far East, the degree of their erosion // *Pacific geology*. **2005**. Vol. 24. No. 4. pp. 62-75.

37. *Filimonova O.N., Tagirov B.R., Trigub A.L., Nickolsky M.S., Rovezzi M., Belogub E.V., Reukov V.L., Vikentyev I.V.* The state of Au and As in pyrite studied by X-ray absorption spectroscopy of natural minerals and synthetic phases // *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 121. 103475.
38. *Fleet M.E., Mumin A.H.* Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis // *Amer. Mineral.* **1997**. Vol. 82. P. 182–193.
39. *Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A.* Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* **2012**. Vol. 112. P. 1–20.
40. *Fridovsky V.Yu., Semifuntikova L.I., Kudrin M.V., Goryachev N.A.* Isotopic composition of sulfur and geochemical characteristics of gold-bearing sulfides of the Badran orogenic deposit, Yano-Kolyma metallogenic belt (Northeast Asia) // *Report RAS.* **2022**. Vol. 502. No. 1. pp. 3-9.
41. *Genkin A.D., Bortnikov N.S., Cabri L. J., Wagner F.E., Stanley C.J., Safonov Y.G., McMahon G., Frield J., Kerzin A.L., Gamyagin G.N.* A Multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation // *Econ. Geol.* **1998**. Vol. 93. P. 463–487.
42. *Goldfarb R.J., Taylor R.D., Collins G.S., Goryachev N.A., Orlandini O.F.* Phanerozoic continental growth and gold metallogeny of Asia // *Gondwana Research.* **2014**. Vol. 25. P. 48–102.
43. *Goldfarb R.J., Groves D.I.* Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. *Lithos.* **2015**. Vol. 233. P. 2–26.
44. *Goldfarb R.J., Mao J.-W., Qiu K.-F., Goryachev N.A.* The great Yanshanian metallogenic event of eastern Asia: Consequences from one hundred million years of plate margin geodynamics // *Gondwana Research.* **2021**. Vol. 100. P. 223–250.
45. *Gold deposits of Russia. Ed. M.M. Konstantinov. M.: Watercolor. 2010. 349 p.*
46. *Golozubov V.V.* Tectonics of the Jurassic and Lower Cretaceous complexes of the Northwestern Pacific rim. Vladivostok: Dalnauka, **2006**. 231 p.
47. *Goncharov V.I., Voroshin S.V., Sidorov V.A.* Natalkinskoye gold deposit. Magadan: SVKNII FEB RAS. **2002**. 250 p.
48. *Gonevchuk V.G., Semenyak B.I., Korostelev P.G.* Khingano-Okhotsk metallogenic belt in the concept of terranes // *Ore deposits of continental margins. Issue 1.* Vladivostok: Dalnauka. **2000**. pp. 35-54.
49. *Goryachev N.A.* Gold-forming systems of orogenic belts // *Vestnik SVNTS FEB RAS.* **2006**. No. 1. pp. 2-16.

50. Goryachev N.A., Vikentjeva O.V., Bortnikov N.S., Prokofiev V.Yu., Alpatov V.A., Golub V.V. Natalkinskoye world-class gold deposit: REE distribution, fluid inclusions, stable oxygen isotopes and ore formation conditions (North-East of Russia) // *Geology of ore deposits*. **2008**. Vol. 50. No. 5. pp. 414 – 444.
51. Goryachev N.A. Gold deposits in the history of the Earth // *Geology of ore deposits*. **2019**. Vol. 61. No. 6. pp. 3-18.
52. Goryachev, N.A., Pirajno, F. Gold deposits and gold metallogeny of Far East Russia // *Ore Geol. Rev.* **2014**. Vol. 59. P. 123–151.
53. Grebennikova A.A., Sayadyan G.R., Shlykov S.A. New data on mineralogy of the Pasechnoye gold deposit (Southern Sikhote-Alin, Russia) // *Zapiski RMO*. **2021**. Vol. 150. No. 2. pp. 28-41.
54. Groves D.I., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M., Hagemann S.G., Robert F. *Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types* // *Ore Geol. Rev.* **1998**. Vol. 13. P. 7–27.
55. Groves D.I., Vielreicher R.M., Goldfarb R.J., Condie K.C. Controls on the heterogeneous distribution of mineral deposits through time // McDonald, I., Boyce, A.J., Butler, I.B., Herrington, R.J., Polya, D.A. (eds). *Mineral Deposits and Earth Evolution*. Geological Society. London: Special Publications. **2005**. 248. P. 71–101.
56. Gvozdev V.I., Dobroshevskii K.N., Vakh A.S., Goryachev N.A., Stepanov V.A., Fedoseev D.G. Malinovka Deposit – a new type of gold mineralization in Primorye, Russia: geology, mineralogy, and genesis // *Russian J. Pacific Geol.* **2016**. Vol. 10. N 1. P. 34–49.
57. Gvozdev V.I., Dobroshevsky K.N., Vakh A.S., Goryachev N.A., Stepanov V.A., Fedoseev D.G. Malinovskoye deposit – a new type of gold mineralization in Primorsky Krai, Russia (geology, mineralogy, genesis) // *Pacific Geology*. **2016**. Vol. 35. No. 1. pp. 37-53.
58. Hammarstrom J.M., Zen E.A. Aluminium in hornblende: An empirical igneous geobarometer // *Am. Mineral.* **1986**. Vol. 71. P. 1297–1313.
59. Hart C.R.J. Classifying, distinguishing and exploring for intrusion-related gold systems // *The Gangué, Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division*. **2005**. Vol. 87. N 1. P. 4-9.
60. Harris N. B.W., Pearce J. A., Tindle A. G. Geochemical characteristics of collision-zone magmatism / M. P. Coward, A. C. Ries (Eds.). *Collisions tectonics*. Geol. Soc. Spec. Pub. **1986**. Vol. 19. P. 67–81.
61. Hedenquist J. W., Arribas A., Jr., Gonzalez-Urien E. Exploration for epithermal gold deposits. *Reviews in Economic Geology*. **2000**. Vol. 13 P. 245–277.

62. *Henry D.J., Guidotti C.V.* Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral – an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Amer Miner.* **1995**. Vol. 70. P. 1–15.
63. *Hoefs J.* Stable isotope geochemistry. Seventh edition. Berlin: Springer, **2015**. P. 389.
64. *Hollister L. S., Grissom G. C., Peters E. K., Stowell H. H., Sisson V. B.* Conformation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons // *Am. Mineral.* **1987**. Vol. 72. P. 231–239.
65. *Irber W.* The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1999**. Vol. 63. P. 489–508.
66. *Irvine T.N., Baragar W.R.A.* A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can J Earth Sci.* **1971**. Vol. 8. P. 523–548.
67. *Ishihara S., Ivanov V.V., Ratkin V.* Gold Deposits and Their $\delta^{34}\text{S}$ Ratios of the Sikhote-Alin, Russia - A Comparative Study with Those of the Sanyo Belt of Japan // *Resource Geology.* **1996**. Vol. 46. P. 267–277.
68. *Jahn B., Valui G., Kruk N., Gonevchuk V., Usuki M., Wu J.T.J.* Emplacement ages, geochemical and Sr–Nd–Hf isotopic characterization of Mesozoic to early Cenozoic granitoids of the Sikhote-Alin Orogenic Belt, Russian Far East: Crustal growth and regional tectonic evolution // *Journal of Asian Earth Sciences.* **2015**. Vol. 111. P. 872–918.
69. *Jia Y., Kerrich R.* Giant quartz vein systems in accretionary orogenic belts: the evidence for a metamorphic fluid origin from $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ studies // *Earth Planet. Sci. Lett.* **2000**. Vol. 184. P. 211–224.
70. *Johnson, M.C., Rutherford, M.J.* Experimental calibration of the aluminium in hornblende geobarometer with application to Long valley Caldera, California volcanic rocks. *Geology.* **1989**. Vol. 17. P. 837–841.
71. *Kamzolkin V.A., Ivanov S.D., Kornilov A.N.* Empirical phengite geobarometer: justification, calibration and application // *Notes of the RMS.* **2015**. Part CXLIV. No. 5. pp. 1-14.
72. *Kelley S.* Excess argon in K-Ar and Ar-Ar geochronology. *Chem. Geol.* **2002**. Vol. 188. P. 1–22.
73. *Kemkina R.A., Kemkin I.V.* Features of the material composition of ores and ore-formation belonging of the Albazinsky gold deposit, Sikhote-Alin gold-bearing province // *Proceeding of VSU. Series: Geology.* **2018**. No. 2. pp. 98-106.

74. *Kemkina R.A., Kemkin I.V., Khanchuk A.I., Ivanov V.V.* The first discovery of minerals of rare-metal elements at the Albazinsky gold deposit // *DAN*. **2018**. Vol. 481. No. 3. pp. 300-304.
75. *Kerrich R., Fryer B.J.* Lithophile-element systematics of Archean greenstone belt Au-Ag vein deposits: implications for source processes // *Canad. J. Earth Sci.* **1988**. Vol. 25. P. 945–953.
76. *Kerrich R., Goldfarb R., Groves D., Garwin S., Jia Y.* The characteristics, origins, and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces // *Science in China (Series D)*. **2000**. Vol. 43. P. 1–68.
77. *Khanchuk A.J.* Pre-Neogene tectonics of the Sea-of-Japan region: a view from the Russian side // *Earth Science (Chikyu Kagaku)*. **2001**. Vol. 55. P. 275–291.
78. *Khanchuk A.I., Didenko A.N., Popeko L.I., Sorokin A.A., Shevchenko B.F.* Structure and Evolution of the Mongol-Okhotsk Orogenic Belt. The Central Asian Orogenic Belt. Geology, Evolution, Tectonics, and Models. Ed. Alfred Kröner. Stuttgart: Borntraeger Science Publishers. **2015**. P. 211–234.
79. *Khanchuk A.I., Ivanov V.V.* Meso-Cenozoic geodynamic conditions and gold mineralization of the Russian Far East // *Geology and geophysics*. **1999**. Vol. 40. No. 11. pp. 1635-1645.
80. *Khanchuk, A.I.* Paleogeodynamic analysis of the formation of ore deposits of the Russian Far East // *Ore deposits of continental margins*. — Vladivostok: Dalnauka, **2000**. — pp. 5-34.
81. *Khanchuk A.I., Grebennikov A.V., Ivanov V.V.* Albian-Cenomanian marginal continental orogenic belt and magmatic province of Pacific Asia // *Pacific. geology*. **2019**. vol. 38, No. 3. pp. 4-29.
82. *Kharitonychev G.I., Vikhlyantsev V.V.* State Geological Map of the USSR a 1:200000. The Udskeya series. Sheet N-53-XXIX. Explanatory note. M., **1978**. 70 p.
83. *Kigai I.N.* Conditions of metasomatite formation and mineralization of epithermal gold and silver deposits // *Geology of ore deposits*. **2020**. T. 62. No. 5. pp. 475-480.
84. *Kislyakov S. G., Perfiliev A.M., Lavshuk V. P., Ryazantsev A. A.* State Geological Map of the Russian Federation scale 1 : 200 000. Ed. 2nd. Tugurskaya series. Sheet N-53-XVII (Alsky control point of communication). Explanatory note. — St. Petersburg: Kartfabrika VSEGEI. **2001**. — 170 p.
85. *Kovalchuk E.V., Tagirov B.R., Vikentiev I.V., Chareev D.A., Tyukova E.E., Nikolsky M.S., Borisovsky S.E., Bortnikov N.S.* "Invisible" gold in synthetic and natural crystals of

arsenopyrite (Vorontsov deposit, Northern Urals) // *Geology of ore deposits*. **2019**. Vol. 461. No. 5. pp. 62-63.

86. *Kovalchuk E.V., Tyukova E.E., Borisovsky S.E., Vikentiev I.V., Aristov V.V., Sidorova N.V., Abramova V.D., Tagirov B.R.* “Invisible” gold in pyrite deposits Vorontsovskoye (Ural) and Pavlik (Kolyma) // In the collection “Rock, mineral and ore formation: achievements and prospects of research. Works for the 90th anniversary of IGEM RAS”. Electronic resource. Moscow: IGEM RAS. **2020**. pp. 144-147.

87. *Krachek F.C., Ksanda C.J., Cabri L.J.* Phase relations in the silver-tellurium system. *Am. Mineral.* **1966**. Vol. 51. P. 14–28.

88. *Kramers J.D., Tolstikhin I.N.* Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. // *Chemical Geology*. **1997**. Vol. 139. P. 75–110.

89. *Krasyukova T.O., Azaryan A.M., Anisimov I.S., Vasiliev A.M., Badanina E.V., Agapov I.A.* The material composition of the ores of the Kutyn gold deposit // *Technological mineralogy in assessing the quality of mineral raw materials of natural and man-made origin. Collection of articles based on the materials of the report of the XIV Russian Seminar on Technological Mineralogy*. Petrozavodsk: **2022**. pp. 43-47.

90. *Kretschmar U., Scott S.D.* Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their applications. *Can.Mineral.* **1976**. Vol 14. P. 364-386.

91. *Kreuzer O.P.* Intrusion-hosted mineralization in the Charters Towers Goldfield, North Queensland: new isotopic and fluid inclusion constraints on the timing and origin of the Auriferous Veins // *Econ. Geol.* **2005**. Vol. 100. P. 1583–1603.

92. *Krupskaya V. V., Zakuskin S. V.* Determination of the composition of clay minerals of soils by X-ray diffractometry // In the book: *Laboratory work on soil science*. Ed. V. T. Trofimov and V. A. Korolev. Ed. 3rd, edit. and additional M.: KDU. **2017**. pp. 120-146.

93. *Kuno H.* Differentiation of basalt magmas, in: Hess, H.H., Polder-vaart, A. (Eds.), *Basalts: The Poldervaart Treatise on Rocks of Basaltic Composition*. Interscience. **1968**. Vol. 2. P. 623–688.

94. *Kübler B.* Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite // *Bulletin du Centre de Recherches de Pau-SNPA* **1968**. Vol. 2. P. 385–397.

95. *Landtwing M.R., Pettke T., Halter W.E., Heinrich C.A., Redmond P.B., Einaudi M.T., Kunze K.* Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic-hydrothermal fluids: The Bingham porphyry // *Earth and Planet. Sci. Lett.* **2005**. Vol. 235. N. 1. P. 229–243.

96. *Lang J.R., Baker T., Hart C.J., et al.* An exploration model for intrusion-related gold systems // *SEG Newsletter*. **2000**. № 40. P. 6–15.

97. *Lang J.R., Baker T.* Intrusion-related gold systems: the present level of understanding // *Mineralium Deposita*. **2001**. № 36. P. 4.
98. *Laptev Yu.V., Shironosova G.P., Novikova S.P.* Prediction of gold forms in sulfides according to experimental and calculated data // *DAN*. **2010**. Vol. 432. No. 3. pp. 381-385.
99. *Larin A.M., Kotov A.B., Kovach V.P., Salnikova E.B., Gladkochub D. P., Savatenkov V. M., Velikoslavinsky S. D., Skovitina T. M., Rizvanova N. G., Sergeeva N. A., Vodovozov V. Yu.* Granites of the Rapakivi Kodar complex (Aldan shield): age, sources and tectonic position // *Petrology*. **2021**. Vol. 29. No. 4. pp.339-364.
100. *Lee S.-G., Masuda A., Kim H.-S.* An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon // *Chem. Geol.* **1994**. Vol. 114. P. 59–67.
101. *Lotina A.A.* Gold-bismuth-telluric mineralization of the Marshy site (Northwestern Sikhote-Alin) // *Pacific Geology*. **2011**. Vol. 30. No. 1. pp. 97-107.
102. *Lindgren W.* Mineral deposits, 4th ed. New York -London: McGraw - Hill Book Company. **1933**. 930 p.
103. *Malykh M.Yu.* Geological and structural features of the gold mineralization of the Kutyn deposit / New in the knowledge of ore formation processes. Tez. Report M.: IGEM RAS, **2014**. pp. 205-206.
104. *Malykh M.Yu.* Mineral composition of gold-bearing quartz-sericite metasomatites of the Ozernoye and Kutyn deposits (Khabarovsk Krai) of the gold-quartz poor-sulfide type // *Izvestiya vuzov. Geology and exploration*. **2015**. No. 4. pp. 30-34.
105. *Manhes G., Allegre C.J., Provost A.* U-Th-Pb systematics of the eucrite “Juvinas”. Precise age determination and evidence for exotic lead // *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1984**. Vol. 48. P. 2247–2264.
106. *Martynyuk M.V., Ryamov S.A., Kondratieva V.A.* Explanatory note to the mineragenic map of the Khabarovsk Territory m-ba 1:500 000. Khabarovsk, **2000**. 206 p.
107. *Massonne H. J., Schreyer W.* Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz. *Contrib. Miner. Petrol.* **1987**. Vol. 96. P. 212–224.
108. *Matsuhisa Y., Goldsmith J. R., Clouton R. N.* Oxygen Isotopic Fractionation in the System Quartz-Albite-anorthite-Water // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **1979**. V. 43. P. 1131–1140.
109. *McCuaig T.C., Kerrich, R.* P–T–t–deformation-fluid characteristics of lode gold deposits: evidence from alteration systematics // *Ore Geology Reviews*. **1998**. Vol. 12. P. 381–454.

110. *Melnikov A.V., Sorokin A.A., Ponomarchuk V.A., Travin A.V., Sorokin A.P.* Berezitovoye gold-polymetallic deposit (Eastern Siberia): basic mineralogical features, age and connection with magmatism // *Geology and Geophysics*. **2009**. Vol.50. No. 3. pp. 258-265.
111. *Melnikov N.N.* Errors of the method of double isotopic dilution in the isotopic analysis of ordinary lead // *Geochemistry*. **2005**. No. 12. pp. 1333-1339.
112. *Melnikov F.P., Prokofiev V.Yu., Shatagin N.N.* Thermobarogeochemistry. M.: Academic project, **2008**. 222s.
113. *Moiseenko V.G., Eyrish L.V.* Gold deposits of the East of Russia. Vladivostok: Dalnauka, **1996**. 352 p.
114. *Moore D. M., Reynolds R. C. Jr.* X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd ed. Oxford: Oxford University Press. **1997**. 378 p.
115. *Nokleberg W.J., Bundtzen T.K., Eremin R.A., Ratkin V.V., Dawson K.M., Shpikerman V.I., Goryachev N.A., Byalobzhesky S.G., Frolov Y.F., Khanchuk A.I., Koch R.D., Monger J.W.H., Pozdeev A.I., Rozenblum I.S., Rodionov S.M., Parfenov L.M., Scotese Ch.R., Sidorov A.A.* Metallogenesis and Tectonics of the Russian Far East, Alaska, and the Canadian Cordillera. U.S. Geological Survey Professional Paper 1626. Reston, Virginia, **2004**. 399 p.
116. *Natal'in B.A.* History and modes of Mesozoic accretion in Southeastern Russia // *Island Arc*. **1993**. Vol. 2. N. 1. P. 15–34.
117. *Naumov V.B.* Possibilities of determining the pressure and density of mineral-forming media by inclusions in minerals // *Using methods of thermobarogeochemistry in the search and study of ore deposits*. M.: Nedra. **1982**. pp. 85-94.
118. *Ohmoto H., Rye R.O.* Isotopes of sulfur and carbon // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York. **1979**. P. 509–567.
119. *Ohmoto H.* Stable isotope geochemistry of ore deposits // *Review Mineralogy*. **1986**. Vol. 16. P. 491–560.
120. *Padan A., Kisch H. J., Shagam R.* Use of the lattice parameter b of dioctahedral illite/muscovite for the characterisation of P/T gradients of incipient metamorphism // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **1982**. Vol. 79. P. 85–95.
121. *Paktunc D., Majzlan J., Huang A., Thibault Y., Johnson M.B., White M.A.* Synthesis, characterization, and thermodynamics of arsenates forming in the Ca-Fe(III)-As(V)-NO₃ system: Implications for the stability of Ca-Fe arsenates. *Am. Min.* **2015**. Vol. 100, N 8-9. P. 1803–1820.
122. *Parfenov L.M., Popeko L.I., Tomurtoo O.* Problems of tectonics of the Mongol-Okhotsk folded belt // *Pacific Geology*. **1999**. Vol. 18. No. 5. pp. 24-43.

123. *Parfenov L.M., Berzin N.A., Khanchuk A.I., Badarch G., Belichenko V.G., Bulgatov A.N., Drill S.I., Kirillova G.L., Kuzmin M.I., Nokleberg U.J., Prokopyev A.V., Timofeev V.F., Tomurtoo O., Yan H.* Model of formation of orogenic belts Central and North-East Asia // *Pacific Geology*. **2003**. Vol. 22. No. 6. pp. 7-41.
124. *Pearce J. A., Harris N. B.W., Tindle A. G.* Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // *J. of Petrology*. **1984**. Vol. 25. P. 956–983.
125. *Peccerillo A., Taylor S. R.* Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. **1976**. Vol. 58 (1). P. 63–81.
126. *Peskov A.Yu., Kudymov A.V., Zyabrev S.V., Karetnikov A.S., Arkhipov M.V., Tikhomirova A.I., Didenko A.N.* Paleomagnetism of the Middle Jurassic sedimentary rocks of the Elgon formation of the Ulban terrane // *Pacific Geology*. 2021. Vol. 40. No. 3. pp. 3-15.
127. *Petrov O.V., Khanchuk A.I., Ivanov V.V., Kiselev E.A., Shatov V.V., Zmievsky Yu.P., Molchanov A.V., Terekhov A.V., Sergeev S.A.* U-Pb SIMS geochronology of ore-bearing igneous rocks of gold-copper-porphyry manifestations of the Malmyzhsky and Poniysky ore fields (Lower Amur region) // *Regional geology and metallogeny*. **2020**. No. 83. pp. 41-56.
128. *Plank T., Langmuir C.H.* The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle // *Chemical Geology*. **1998**. Vol. 145. P. 325–394.
129. *Plechov P.Yu.* Methods of studying fluid and melt inclusions. M.: KDU Publishing House. **2014**. 268 p.
130. *Plechov P.Yu., Nekrylov N.A., Blandi D.* Comparison of one- and two-stage models of formation of copper-porphyry deposits // *Vestnik of the Moscow University. Series 4: Geology*. **2017**. No. 4. pp. 31-38.
131. *Pokrovski G.S., Escoda C., Blanchard M., Testemale D., Hazemann J.-L., Gouy S., Kokh M.A., Boiron M.-C., de Parseval F., Aigouy T., Menjot L., de Parseval P., Proux O., Rovezzi M., Béziat D., Salvi S., Kouzmanov K., Bartsch T., Pöttgen R., Doert T.* An Arsenic-Driven Pump for Invisible Gold in Hydrothermal Systems // *Geochem. Perspect. Lett*. **2021**. Vol. 17. P. 39–44.
132. *Plotinskaya O.Y.* Epithermal Au-Ag deposits: modern views // *Metallogeny of ancient and modern oceans-2022. from material composition to models and forecasting of deposits*. Scientific publication. Miass: YUU FNS MiGUrO RAS. **2022**. 248 p.
133. *Prokofiev V.Y., Bortnikov N.S., Kovalenker V.A., Vinokurov S.F., Zorina L.D., Chernova A.D., Kryazhev S.G., Krasnov A.N., Gorbacheva S.A.* The Darasun Gold Deposit, Eastern Transbaikal Region: Chemical Composition, REE Patterns, and Stable Carbon and Oxygen Isotopes of Carbonates from Ore Vein // *Geol. Ore Depos*. **2010**. Vol. 52. P. 81–113.

134. *Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F.* Physico-chemical parameters and geochemical features of fluids of Mesozoic gold deposits // *Geochemistry*. **2020**. Vol. 65. No. 2. pp. 123-144.
135. *Prokofiev V.Yu., Tagirov B.R., Brovchenko V.D., Reukov V.L., Filimonova O.N., Zorina L.D., Abramova V.D., Kovalchuk E.V., Mezhujeva A.A., Nikolaeva I.Yu., Tarnopolskaya M.E., Akinfiyev N.N., Krasnov A.N., Komarov V.B., Bortnikov N.S.* Gold in pyrite: natural ores and experiment (on the example of deposits of the Darasunsky ore field. Eastern Transbaikalia, Russia // *Geology of ores. deposits*. **2022**. Vol. 64. No. 6. pp. 634-656.
136. *Pupin J. P.* Zircon and granite petrology // *Contrib. Miner. Petrol*. **1980**. Vol. 73. P. 207–220.
137. *Redder E.* Fluid inclusions in minerals. Moscow: Mir, **1987**. Vol.1. Vol.2.
138. *Rostov F.I.* On the isotopic ratios of Pb in galenites of ore deposits of East Asia // *Pacific. geology*. **2005**. Vol. 24. No. 2. pp. 33-45.
139. *Ridley J.R., Dimond L.W.* Fluid Chemistry of Orogenic Lode Gold Deposits and Implication for Genetic Models // *Gold in 2000. Rev. Econ. Geol.* **2000**. Vol. 13. P. 141–162.
140. *Rietveld H. M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. **1969**. Vol. 2. N 2. P. 65–71.
141. *Rusk B.G., Reed M.H., Dilles J.N., Kent A.J.R.* Intensity of quartz cathodoluminescence and trace-element content in quartz from the porphyry copper deposit at Butte, Montana // *Amer. Mineral*. **2006**. Vol. 91. P. 1300–1312.
142. *Sassi F. P., Scolari A.* The b₀ value of the potassic white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists // *Contrib. Mineral. Petrol*. **1974**. Vol. 45. P. 143–152.
143. *Sato K., Vrublevsky A.A., Rodionov S.M., Romanovsky N.P., Nedachi M.* Mid-Cretaceous episodic magmatism and tin mineralization in Khingan-Okhotsk volcano-plutonic belt, Far East Russia // *Res. Geol.* **2002**. Vol. 52. N 1. P. 1–14.
144. *Savatenkov V.M., Morozova I.M., Levsky L.K.* Behavior of isotopic systems (Sm–Nd; Rb–Sr; K–Ar; U–Pb) in alkaline metasomatism (phenites of the zone of exocontact of alkaline-ultrabasic intrusion) // *Geochemistry*. **2004**. No. 10. pp. 1027-1049.
145. *Sazonov V.N., Koroteev V.A.* The main gold-producing and accompanying metasomatic formations of the Urals (geological position, zonality, mineralogical, chemical and textural-structural transformation of products and prognostic value): Scientific publication – Yekaterinburg: Institute of Geology and Geochemistry of Ural RAS. **2009**. 161 p.
146. *Sakhno V.G., Stepanov V.A., Gvozdev V.I., Dubrovsky K.N.* Malinovskaya gold-ore magmatic system of Central Sikhote-Alin: geochronology, petrogeochemical composition and

isotopic characteristics of magmatic complexes (Primorye, Russia) // DAN. **2013**. Vol. 452. No. 1. pp. 1-8.

147. *Sayadyan G.R.* Geology, magmatism, and gold mineralization of South Primorye (The Askold strike-slip fault zone, Sergeevka terrane / A.I. Khanchuk, G.A. Gonevchuk, R. Seltman (Eds.). Metallogeny of the Pacific Northwest (Russian Far East): Tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins. Excursion Guidebook. Vladivostok: Dalnauka Publ. House, **2004**. P. 137–146.

148. *Schmidt M.W.* Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al in hornblende barometer // Contrib. Mineral. Petrol. **1992**. Vol. 110. P. 304–310.

149. *Sharp Z. D.* A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides // Geochimica et Cosmochimica Acta. **1990**. Vol. 54. N. 5. P. 1353–1357.

150. *Shevchenko B.F., Popeko L.I., Didenko A.N.* Tectonics and evolution of the lithosphere of the eastern part of the Mongol-Okhotsk orogenic belt // Geodynamics, magmatism and metallogeny of the East of Russia. Ed. by A.I. Khanchuk. Vladivostok: Dalnauka. **2006**. Book 1. 572 p.; Book 2. 981 p.

151. *Sillitoe R.H.* Porphyry copper systems // Econ. Geol. **2010**. Vol. 105. N 1. P. 3–41.

152. *Sillitoe R.H., Hedenquist J.W.* Linkages between volcanotectonic settings, ore fluid compositions, **and** epithermal precious metal deposits // Society of Economic Geologists Special Publication. **2003** Vol. 10. P. 315–343.

153. *Simon G., Huang H., Penner-Hahn J.E., Kesler S.E., Kao L.-S.* Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite // Amer. Mineral. **1999**. Vol. 84. P.1071–1079.

154. *Simmons S.F., White N.C., John D.A.* Geological characteristics of epithermal precious and base metal deposits. Economic Geology. 2005. Vol. 100 P. 485–522.

155. *Sidorova N.V., Aristov V.V., Grigorieva A.V., Sidorov A.A.* "Invisible" gold in pyrite and arsenopyrite of the Pavlik deposit (North-East of Russia) // reports RAS. Earth sciences. **2020**. Vol.495. No. 1. pp. 26-31.

156. *Sidorova N.A., Volkov A.V., Kovalchuk E.V., Minervina E.A., Levitskaya L.A.* "Invisible" gold and other elements-impurities in pyrite and arsenopyrite of interspersed ores of the Kuchus deposit (Republic of Sakha-Yakutia) // Geology of ore deposits. **2022**. Vol. 64. No. 5. pp. 451-461.

157. *Skublov S.G.* Geochemistry of rare earth elements in rock-forming metamorphic minerals. Saint Petersburg: Nauka, **2005**. 147 p..

158. *Smirnov V.I.* Geology of minerals. M.: Nedra. **1974**. 620 p.

159. *Spiridonov E.M.* Review of the mineralogy of gold in the leading types of Au mineralization // Gold of the Kola Peninsula and adjacent regions. Appatity: KNC RAS. **2010**. pp. 143-171.
160. *Środoń J., Eberl D.D.* Illite // Rev. Mineral. **1984**. Vol. 13. P. 495–544.
161. *Stacey J.S., Kramers J.D.* Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. // Earth Planet Sci Lett. **1975**. Vol. 26. P. 207–221.
162. *Sun S.-s. and W.F.McDonough.* Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. // Geological Society, London, Special Publications. **1989**. Vol. 42. P. 313-345.
163. *Surour A.A., Ahmed A.A., Harbi H.M.* Yukonite-like alteration products (Ca–Fe arsenate and As-rich Fe-oxyhydroxide) formed by in situ weathering in granodiorite, Bi'r Tawilah gold prospect, Saudi Arabia. Eur. J. Mineral. **2013**. Vol. 25. P. 61–70.
164. *Syritso L.F.* Mesozoic granitoids of Eastern Transbaikalia and problems of rare-metal ore formation. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg State University. **2002**. 356 p.
165. Geodynamics and tectonophysics. **2014**. Vol. 5. No. 3. pp. 667-682.
166. *Takagi T., Tsukimura K.* Genesis of oxidized- and reduced-type granites // Econ. Geology. **1997**. Vol. 92. P. 81–86.
167. *Tang H.-F., Liu C.-Q.* Trace element geochemistry during metamorphic dehydration: A case study from the Xingzi Group of Lushan, southeast China // Geochem. J. **2002**. Vol. 36. P. 545–561.
168. *Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V., Mokhov A.V.* X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // Amer. Miner. **2017**. Vol. 102. P. 1057–1065.
169. Tungsten deposits: mineralogy, geochemistry, genesis. Problems of complex use. Vol. 1. Part 2.// Edited by V.F. Barabanov. SPb.: Publishing House of St. Petersburg. un-ta. **1996**. 295 p.
170. *Tyukova E.E., Vikentyev I.V., Kovalchuk E.V., Borisovsky S.E., Tagirov B.R.* Gold-bearing arsenian pyrite and arsenopyrite from Vorontsovka Carlin-style gold deposit in thr North Ural // German International Journal of Modern Science. **2022**. N 25. P. 4–9.
171. *Tagirov B.R., Dikov Yu.P., Buleev M.I., Kovalchuk E.V., Chareev D.A., Koch M.A., Borisovsky S.E., Abramova V.D., Baranova N.N., Garasko M.I., Kovalenker V.A., Bortnikov N.S.* “Invisible” gold in covellin (CuS): synthesis and study by methods of RSMA, LA-ISP-MS., RFES// DAN. **2014**. Vol. 459. No. 1. pp. 90-95

172. *Travin A.V., Yudin D. S., Vladimirov A. G., Khromykh S. V., Volkova N. I., Mekhonoshin A. S., Kolotilina T. B.* Thermochronology of the Chernorud granulite zone (Olkhon region, Western Baikal region) // *Geochemistry*. **2009**. No. 11. pp. 1181-1199.
173. *Trushin S.I., Kirillov V.E.* The Albazino deposit is a new industrial type of gold mineralization for the Far East // *Region. geology and metallogeny*. **2018**. No. 73. pp. 60-67.
174. *Trushin S.I., Kirillov V.E., Bukhanova D.S., Chubarov V.M.* Mineralogical features of gold ores of the Albazinsky and Ulban ore districts (Khabarovsk Krai) // *Region. geology and metallogeny*. **2019**. No.78. pp. 91-97.
175. *Trushin S.I., Kirillov V.E., Ivanov V.V., Polin V.F.* Magmatogenic ore-bearing systems of gold deposits of the Ulban terrane (Khabarovsk Krai, Russia) // *Exploration and protection of the subsoil*. **2021**. No. 7. pp. 21-35.
176. *Vakh A.S., Moiseenko V.G., Stepanov V.A., Avchenko O.V.* Berezite gold-polymetallic deposit // *DAN*. **2009**. Vol. 425. No. 2. pp. 204-207.
177. *Vaughan J.P., Kyin A.* Refractory gold ores in Archean greenstones, Western Australia: mineralogy, gold paragenesis, metallurgical characterization and classification // *Mineral. Mag.* **2004**. Vol. 68. P. 255–277.
178. *Valley J.W.* Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: *Valley J.W., Taylor H.P., O'Neil J.R. (eds) Stable isotopes in high temperature geological processes*. *Rev Mineral.* **1986**. Vol.16. P. 445–489.
179. *Vikent'eva O.V., Prokofiev Y.V., Gamyarin G.N., Gorya-chev N.A., Bortnikov N.S.* Intrusion-related gold-bismuth deposits of North-East Russia: PTX parameters and sources of hydrothermal fluids // *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 102. P. 240–25.
180. *Villa I.M.* Direct determination of ^{39}Ar recoil distance. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1997**. Vol. 61. P. 689–691.
181. *Villa I.M., De Bi`evre P., Holden N.E., Renne P.R.* IUPAC-IUGS recommendation on the half life of ^{87}Rb // *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2015**. Vol. 164. P. 382–385.
182. *Villa I.M.* The in vacuo release of Ar from minerals: 1. Hydrous minerals. *Chem. Geol.* **2021**. Vol. 564. 120076.
183. *Vink B. W.* Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh–pH diagrams. *Chem. Geol.* **1996**. Vol. 130. P. 21–30.
184. *Vikentiev I.V.* Invisible and microscopic gold in pyrite: research methods and new data for pyrite ores of the Urals // *Geology of ores. deposits*. **2015**. Vol. 57. No. 4. pp. 267-298.
185. *Volkov A.V., Savva N.E., Sidorov A.A. Prokofiev V.Yu., Goryachev N.A., Voznesensky S.D., Alshevsky A.V., Chernova A.D.* Shkolnoye gold deposit (North-East of Russia) // *Geology of Ores. deposits*. **2011**. Vol. 53. No. 1. pp. 3-31.

186. *Wilkinson J.J.* Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits // *Lithos*. **2001**. Vol. 55. P. 229–272.
187. *Williams D.B., Carter C.B.* Transmission electron microscopy. NY: Springer, **2009**. 760 p.
188. *Williams I.S.* U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe // *Reviews in Economic Geology*. **1998**. Vol. 7. P. 1-35.
189. *Wu J.T.-J., Wu J.* Izanagi-Pacific ridge subduction revealed by a 56 to 46 Ma magmatic gap along the northeast Asian margin // *Geology*. **2019**. Vol. 47. P. 953–957.
190. *Zabrodin V.Yu., Borodin A.M., Guryanov V.A., Zelepugin V.N., Kislyakov S.G., Kremenetskaya N.A., Makhinin A.V., Frolov F.S., Shvarev M.M.* State Geological map of the Russian Federation scale 1:1000000 (third generation). The Far Eastern series. Sheet N-53 – Shantar Islands. Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI, **2007**. 448 p.
191. *Zaika V.A., Sorokin A.A.* Tectonic nature of the Ulban terrane of the Mongol-Okhotsk folded belt: results of U-Pb and Lu-Hf isotope studies of detritus zircons // *DAN*. **2020**. Vol. 492. No. 1. p. 1217.
192. *Zharikov V.A., Rusinov V.L., Marakushev A.A. and others.* Metasomatism and metasomatic rocks. M.: Scientific world. **1998**. 489 p.
193. *Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1993a**. V. 57. P. 1079–1091.
194. *Zheng Y.-F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates // *Earth Planet. Sci. Lett.* **1993b**. V. 120. P. 247–263.
195. *Zheng Y.-F.* Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals // *Geochemical J.* **1999**. V. 33. P. 109–126.

Appendix 1

Composition of group samples of metasomatites by granodiorites according to the results of ICP-MS, ICP-OES, assay analysis

29- 41 – Geophysical, 42-49 – Perevalnaya

The analyses were provided by Polymetal Engineering JSC, the group samples included the studied intervals.

	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Components, wt.%											
SiO ₂	55,0	50,5	54,6	55,1	58,7	58,8	57,4	59,4	49,7	54,4	57,1
TiO ₂	0,51	0,58	0,59	0,53	0,51	0,56	0,52	0,51	0,42	0,52	0,52
Al ₂ O ₃	13,4	12,3	13,4	12,0	11,8	13,8	13,8	13,2	10,8	13,0	13,2
Fe ₂ O ₃	4,57	5,37	5,03	4,52	4,71	4,95	4,50	4,54	3,97	4,47	4,62
MnO	0,09	0,11	0,11	0,09	0,12	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,08
MgO	2,63	3,75	3,08	2,01	2,36	2,75	2,52	2,44	2,35	1,98	2,55
CaO	4,35	6,26	5,64	3,37	5,02	4,18	4,11	3,92	3,94	3,02	4,13
Na ₂ O	1,83	1,46	2,11	1,27	1,84	3,34	2,89	2,00	2,49	2,85	1,82
K ₂ O	4,52	3,55	3,96	3,44	3,29	3,96	4,57	3,75	3,48	3,95	4,80
P ₂ O ₅	0,12	0,15	0,17	0,13	0,12	0,15	0,12	0,12	0,09	0,06	0,13
L.O.I.	9,19	12,5	9,12	8,49	7,30	4,15	7,12	5,79	7,81	4,46	8,04
S	2,02	2,47	1,31	2,25	1,36	0,40	1,08	0,38	0,90	0,62	1,74
Sum	98,23	99,00	99,12	93,20	97,13	97,12	98,71	96,13	86,02	89,40	98,73
Elements, ppm											
Au	2,30	6,58	3,97	5,18	12,8	3,98	4,08	6,74	4,18	2,87	4,23
Li	14,0	30,0	24,0	22,0	38,0	36,0	23,0	26,0	29,0	25,0	16,0
Rb	170	130	140	135	133	144	171	151	144	152	170
Cs	32,8	56,5	53,5	43,7	23,1	19,7	30,0	22,5	20,4	17,8	29,5
Be	2,50	1,90	2,00	1,90	1,90	1,90	2,30	2,20	1,80	2,00	2,30
Sr	189	254	250	149	177	285	221	241	260	250	200
Ba	331	201	321	164	275	428	455	401	351	452	375
Sc	12,9	13,2	13,7	12,8	11,5	14,8	12,6	13,0	12,0	13,5	12,7
V	110	111	120	117	123	126	111	124	115	118	108
Cr	239	186	228	237	189	246	164	292	271	298	211
Co	11,5	14,4	13,0	11,6	11,2	13,3	11,3	11,6	10,7	13,2	12,2

	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Ni	27,9	26,2	28,1	26,8	23,9	31,1	24,2	61,7	26,6	31,1	27,7
Cu	11,4	47,5	36,6	55,1	165	29,8	13,5	18,5	22,3	17,9	25,2
As	3110	3390	1390	3070	3840	1470	2270	1980	2120	1150	4310
Zn	71,0	94,0	107	135	109	73,0	70,0	65,0	63,0	72,0	79,0
Ga	17,4	15,1	16,6	16,7	16,5	17,9	18,0	17,9	15,7	17,4	17,3
Y	13,0	14,6	17,9	12,5	15,1	17,2	14,0	15,4	12,6	15,3	12,1
Nb	8,70	7,70	8,00	8,40	7,50	9,70	9,30	9,70	8,50	10,1	9,00
Ta	0,92	0,76	0,78	0,75	0,71	0,89	0,92	1,05	0,85	0,96	0,93
Zr	20,6	50,0	24,3	23,5	34,3	25,3	56,6	22,9	19,3	19,1	20,9
Hf	0,92	1,53	0,98	0,97	1,27	1,01	1,87	1,05	0,87	0,92	0,99
Mo	2,23	2,36	2,74	2,14	2,51	2,89	2,79	10,8	3,01	2,97	2,30
Sn	4,20	3,70	6,30	3,50	5,70	2,70	3,30	4,40	12,2	3,50	5,50
Tl	0,94	0,95	0,87	0,90	0,72	0,71	0,96	0,73	0,74	0,77	0,89
Pb	20,5	33,0	56,8	54,6	60,5	19,4	21,7	22,0	21,1	22,0	28,9
U	2,80	2,70	2,90	2,80	3,10	3,40	3,50	4,20	3,30	3,00	2,90
Th	12,9	10,0	12,0	10,8	11,0	13,8	13,3	12,2	11,4	11,9	11,9
La	22,4	15,6	19,4	18,0	19,8	21,4	21,0	22,3	19,4	22,1	20,7
Ce	48,6	36,2	45,1	42,3	44,3	48,0	47,6	49,4	43,2	49,3	45,6
Tb	0,40	0,42	0,51	0,45	0,47	0,49	0,41	0,45	0,39	0,46	0,39
Yb	1,30	1,40	1,70	1,30	1,50	1,60	1,50	1,60	1,30	1,50	1,20
Lu	0,18	0,22	0,24	0,18	0,22	0,23	0,22	0,22	0,18	0,21	0,19
W	43,4	20,0	7,80	18,7	8,30	16,1	13,7	26,8	23,8	15,2	38,2
Bi	0,11	1,19	0,52	1,10	1,38	0,07	0,51	0,18	0,10	0,19	0,23
Ag	0,90	13,1	2,98	12,1	37,2	0,54	1,67	2,07	2,81	3,43	1,41
Cd	0,12	0,19	0,22	0,36	0,25	0,05	0,04	0,07	<0,01	0,08	0,11
Sb	33,1	64,0	54,3	66,7	114	14,5	24,5	16,6	20,8	14,5	35,9
Te	0,79	0,83	0,21	1,33	15,8	0,50	2,19	1,85	1,99	0,92	1,47

	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Componets, wt.%										
SiO ₂	59,2	57,3	54,5	56,6	45,7	60,7	59,1	56,0	59,4	54,4
TiO ₂	0,55	0,56	0,44	0,57	0,47	0,55	0,53	0,49	0,59	0,54
Al ₂ O ₃	14,0	13,9	9,95	13,2	10,9	13,1	12,6	11,3	13,9	13,7
Fe ₂ O ₃	4,75	4,87	4,33	4,82	4,64	4,68	4,56	4,59	4,80	4,69
MnO	0,08	0,08	0,14	0,10	0,12	0,08	0,08	0,11	0,08	0,08
MgO	2,68	2,37	4,25	2,55	4,93	2,72	2,50	3,81	2,13	2,08
CaO	4,55	3,64	7,41	4,18	8,65	4,52	4,08	6,16	3,63	3,63
Na ₂ O	2,87	3,38	1,27	2,35	1,69	2,36	2,64	3,01	2,02	0,23
K ₂ O	4,43	3,98	3,06	4,20	3,46	4,47	3,69	3,11	4,43	4,36
P ₂ O ₅	0,13	0,13	0,08	0,14	0,11	0,13	0,13	0,10	0,15	0,13
L.O.I.	3,80	4,41	16,2	7,10	14,6	0,07	5,92	9,27	6,62	7,67
S	0,70	0,22	1,02	0,95	1,64	1,27	0,61	0,37	0,89	1,17
Sum	97,74	94,84	102,65	96,76	96,91	94,65	96,44	98,32	98,64	92,68
Elements, ppm										
Au	2,92	1,67	9,96	2,74	3,48	3,84	6,04	3,08	3,21	4,76
Li	26,0	28,0	20,0	20,0	13,0	26,0	35,0	27,0	26,0	16,0
Rb	160	132	117	160	126	151	148	110	161	153
Cs	27,3	12,3	23,0	20,4	13,8	12,4	8,05	9,61	18,1	27,5
Be	2,20	1,80	1,80	2,20	1,70	2,00	1,80	1,60	2,30	2,30
Sr	258	250	148	220	304	248	251	296	193	178
Ba	432	441	121	460	292	441	422	358	336	288
Sc	13,7	12,7	10,1	14,4	11,3	12,9	12,9	11,8	13,7	12,4
V	110	112	143	127	111	157	135	114	148	117
Cr	238	242	221	200	157	193	171	160	201	264
Co	12,4	10,7	8,90	12,7	10,1	11,5	11,5	10,8	12,1	10,9
Ni	28,6	25,4	23,6	26,4	21,7	25,3	24,0	24,0	26,2	26,6
Cu	23,8	10,1	228	26,1	46,4	46,0	73,3	74,5	87,2	14,4
As	2240	997	4090	1910	2940	3020	1800	1130	1920	2910
Zn	72,0	72,0	82,0	86,0	85,0	78,0	97,0	86,0	87,0	62,0
Ga	18,2	16,8	13,4	17,6	14,0	15,8	16,1	14,1	16,7	16,8

	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
Y	14,7	16,1	12,9	18,0	14,8	16,3	16,7	14,6	15,9	11,3
Nb	9,30	8,60	6,90	10,3	7,50	9,10	8,80	7,40	9,70	8,60
Ta	0,89	0,86	0,63	1,04	0,71	0,82	0,77	0,65	0,97	0,85
Zr	21,9	21,8	23,2	36,8	22,9	34,2	26,4	22,1	39,2	15,2
Hf	0,96	0,91	0,89	1,38	0,98	1,29	1,01	0,83	1,49	0,75
Mo	2,92	2,00	5,56	2,94	1,95	2,83	2,87	3,21	2,52	3,22
Sn	8,20	6,20	22,7	6,40	5,10	3,30	4,30	6,80	4,20	3,60
Tl	0,77	0,65	0,99	1,11	0,93	0,88	0,84	0,64	1,09	0,87
Pb	23,8	26,4	35,3	31,1	40,4	28,1	33,2	37,0	25,0	21,0
U	3,90	3,10	2,50	3,40	2,30	2,90	3,00	2,60	3,50	3,20
Th	13,1	12,5	9,50	13,3	9,70	11,7	11,4	10,1	13,2	12,3
La	23,9	22,9	16,3	23,2	18,0	21,0	20,5	18,8	22,2	20,0
Ce	52,3	50,0	36,7	51,2	41,5	47,5	46,7	42,3	50,0	44,9
Tb	0,44	0,47	0,36	0,52	0,43	0,47	0,47	0,43	0,50	0,37
Yb	1,40	1,60	1,20	1,70	1,40	1,60	1,50	1,40	1,60	1,20
Lu	0,21	0,23	0,18	0,26	0,20	0,22	0,23	0,20	0,24	0,17
W	22,7	8,30	73,7	108	2510	39,2	20,9	20,4	46,9	32,4
Bi	0,20	0,13	2,26	0,23	3,64	0,65	0,40	1,64	0,57	0,28
Ag	0,90	0,24	69,4	2,12	12,9	4,19	21,5	11,3	8,67	0,98
Cd	0,08	0,06	0,81	0,16	0,79	0,31	0,35	0,59	0,46	0,08
Sb	20,1	9,99	161	26,4	48,2	33,4	60,9	67,6	38,1	26,1
Te	1,45	0,38	14,5	3,20	4,89	2,86	4,78	1,63	3,07	1,18

Appendix 2

Composition of group technological samples of metasomatites on sandstones according to the results of ICP-MS, ICP-OES, assay analysis

1 – 15 – Sedlovinnaya, 16-24 – Delinskaya, 25-28 – Rodnikovaya

The analyses were provided by Polymetal Engineering JSC, the group samples included the studied intervals.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Components, wt.%											
SiO ₂	52,7	56,4	54,7	55,6	53,9	60,0	53,0	57,9	50,5	57,5	60,2
TiO ₂	0,50	0,47	0,43	0,49	0,51	0,48	0,43	0,51	0,49	0,46	0,52
Al ₂ O ₃	13,1	13,2	12,6	13,2	12,9	13,0	12,3	13,1	12,2	11,9	14,2
Fe ₂ O ₃	4,33	3,81	3,20	4,03	4,21	3,80	3,46	4,30	4,54	3,24	3,93
MnO	0,08	0,07	0,06	0,07	0,09	0,07	0,07	0,08	0,11	0,06	0,06
MgO	2,24	2,11	2,86	2,76	2,90	2,31	2,74	1,98	3,83	2,90	1,90
CaO	4,12	3,86	5,30	5,43	5,26	4,58	5,14	4,04	7,98	5,77	3,55
Na ₂ O	2,70	3,12	2,48	2,76	2,50	2,72	2,26	2,38	2,12	2,51	2,37
K ₂ O	3,68	3,60	3,28	3,20	3,58	3,33	3,23	3,38	3,06	2,81	4,02
P ₂ O ₅	0,11	0,10	0,09	0,11	0,13	0,12	0,09	0,10	0,13	0,09	0,12
L.O.I.	8,67	7,84	10,5	10,5	3,52	8,30	10,2	8,13	13,0	10,1	7,41
S	1,53	1,41	1,15	1,44	1,31	1,30	1,33	1,23	0,95	1,27	1,24
Sum	93,76	95,99	96,65	99,59	90,81	100,01	94,25	97,13	98,91	98,61	99,52
Elements, ppm											
Au	2,73	1,97	5,99	2,02	2,92	3,82	5,48	2,66	2,75	2,37	4,69
Li	18,0	18,0	16,0	20,0	13,0	18,0	14,0	19,0	13,0	14,0	14,0
Rb	137	123	112	112	126	124	134	120	93,9	97,6	148
Cs	14,4	14,5	16,7	10,5	14,9	11,6	20,6	14,6	13,0	11,1	17,4
Be	2,50	2,50	2,40	2,20	2,30	2,40	2,70	2,50	1,70	1,70	2,80
Sr	243	267	241	269	271	204	212	217	239	235	186
Ba	432	491	402	408	474	352	339	436	338	230	388
Sc	10,7	9,10	7,60	10,6	13,1	8,90	9,20	12,9	12,2	7,00	9,60
V	80,0	65,0	74,0	80,0	110	69,0	109	103	101	52,0	74,0
Cr	163	118	140	181	144	127	116	207	145	151	119
Co	9,30	8,00	6,80	9,70	11,6	7,90	8,50	10,3	9,80	5,90	8,10

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ni	208	21,4	20,7	28,5	27,8	22,4	24,6	27,6	26,6	18,6	21,7
Cu	38,7	19,6	18,4	34,3	30,8	23,2	34,5	25,1	21,0	16,0	17,4
As	3840	3070	6760	2150	4170	6320	6680	2570	1950	2120	7440
Zn	79,0	74,0	58,0	75,0	86,0	70,0	122	79,0	80,0	50,0	79,0
Ga	17,7	17,0	17,5	17,2	17,0	18,1	19,7	17,5	14,6	14,1	19,2
Y	15,6	13,0	13,7	14,9	16,2	14,5	14,5	15,5	14,1	12,8	14,9
Nb	7,90	7,00	6,00	6,60	6,70	6,70	6,60	7,10	5,30	5,80	8,10
Ta	1,64	0,92	0,77	0,69	0,74	0,63	0,70	0,71	0,66	0,62	0,74
Zr	52,8	27,3	16,2	19,7	39,5	42,2	41,1	33,8	28,6	16,7	37,2
Hf	1,98	0,89	0,53	0,54	1,27	1,15	1,20	1,16	0,82	0,47	1,04
Mo	38,4	2,14	3,44	3,53	2,32	1,49	1,91	1,72	1,00	1,05	1,22
Sn	2,70	2,70	2,40	2,20	2,60	4,50	12,1	7,10	3,30	5,60	3,00
Tl	0,70	0,62	0,66	0,60	0,72	0,71	0,79	0,82	0,63	0,60	0,82
Pb	19,6	18,8	16,5	22,0	20,2	17,5	34,6	20,3	13,4	15,4	17,1
U	1,70	1,50	1,40	1,40	1,60	1,70	2,60	2,00	1,40	1,70	1,90
Th	7,30	7,10	6,40	6,60	6,60	7,00	8,30	7,20	5,20	7,10	7,10
La	19,5	19,9	19,6	16,0	19,4	20,6	20,4	18,2	12,7	17,6	20,1
Ce	45,6	46,4	45,4	39,0	45,3	47,9	47,3	43,3	30,9	40,2	47,0
Tb	0,52	0,46	0,45	0,47	0,48	0,46	0,47	0,49	0,44	0,42	0,49
Yb	1,60	1,20	1,30	1,30	1,60	1,40	1,30	1,40	1,50	1,30	1,30
Lu	0,24	0,17	0,17	0,18	0,20	0,20	0,20	0,21	0,19	0,18	0,20
W	40,0	47,7	59,5	50,6	46,7	51,7	56,7	43,1	41,8	36,5	76,3
Bi	0,27	0,31	0,42	0,15	0,26	0,30	0,60	0,36	0,15	0,10	0,28
Ag	1,42	1,02	2,60	4,94	2,15	2,07	6,25	1,65	1,74	2,14	3,89
Cd	0,08	0,08	0,12	0,08	0,14	0,14	0,26	0,11	0,06	0,05	0,12
Sb	66,5	50,6	80,5	58,0	76,1	102	111	40,6	59,1	49,7	134
Te	1,99	0,45	13,3	1,85	6,03	9,31	16,7	6,06	4,05	0,81	8,34

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Components, wt.%											
SiO ₂	50,2	56,5	52,7	53,4	60,6	66,8	64,4	62,7	59,3	57,3	61,6
TiO ₂	0,41	0,42	0,52	0,47	0,60	0,43	0,45	0,64	0,50	0,64	0,48
Al ₂ O ₃	10,9	11,6	12,5	12,3	13,0	13,8	12,1	14,9	11,3	13,6	13,4
Fe ₂ O ₃	4,17	3,66	4,51	4,44	5,52	3,38	5,30	4,41	4,51	5,97	3,69
MnO	0,09	0,08	0,10	0,09	0,10	0,05	0,11	0,04	0,07	0,08	0,04
MgO	4,06	2,83	3,25	2,88	3,21	0,90	1,36	1,35	2,30	1,88	1,74
CaO	8,64	6,11	6,69	6,52	2,37	1,53	2,06	2,09	3,74	3,63	3,43
Na ₂ O	1,89	2,10	2,10	2,09	2,45	3,94	2,85	2,47	1,72	1,60	2,19
K ₂ O	2,97	3,07	3,10	2,97	3,45	3,25	2,63	3,62	3,12	3,64	3,69
P ₂ O ₅	0,09	0,08	0,14	0,08	0,17	0,06	0,11	0,15	0,09	0,17	0,08
L.O.I.	13,6	10,2	11,5	10,9	5,79	2,86	5,22	5,54	8,11	7,66	6,37
S	1,28	0,93	1,45	1,31	0,44	0,39	1,84	0,96	2,07	2,74	1,13
Sum	98,30	97,58	98,56	97,45	97,70	97,39	98,43	98,87	96,83	98,91	97,84
Elements, ppm											
Au	4,07	3,20	3,75	4,54	3,60	1,63	3,17	3,88	11,8	5,08	2,69
Li	14,0	15,0	12,0	14,0	62,0	22,0	24,0	25,0	25,0	28,0	26,0
Rb	110	103	100	93,5	121	87,1	104	145	127	131	146
Cs	14,5	14,2	11,5	11,8	12,9	11,4	5,75	18,6	20,4	20,2	15,3
Be	2,00	1,90	1,80	1,60	2,00	1,90	1,70	2,60	2,40	2,30	2,30
Sr	256	230	255	236	221	190	154	141	121	109	136
Ba	209	408	314	303	374	549	287	299	226	385	290
Sc	7,20	8,50	9,90	10,0	14,1	6,90	7,60	11,2	10,2	14,3	9,20
V	81,0	68,0	86,0	84,0	118	56,0	60,0	90,0	80,0	111	65,0
Cr	93,0	152	130	163	207	180	181	121	175	113	129
Co	6,70	7,20	8,80	10,5	16,3	5,90	13,6	8,90	7,90	11,5	6,20
Ni	19,5	21,0	22,7	28,9	76,7	20,0	20,3	19,9	20,4	28,3	18,8
Cu	57,3	19,8	29,2	23,8	36,6	12,4	20,2	17,4	16,9	40,5	12,8
As	3320	3070	3010	3550	2020	1540	4410	2940	>10000	6430	3190
Zn	70,0	57,0	87,0	63,0	61,0	44,0	117	60,0	41,0	95,0	40,0
Ga	15,2	14,9	15,6	14,6	15,2	15,5	15,9	17,6	17,9	20,6	18,1

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Y	14,1	13,1	13,9	13,2	12,8	9,40	10,1	11,6	11,9	16,1	12,5
Nb	5,80	6,50	5,60	5,40	5,80	5,90	5,50	6,20	5,20	7,80	6,70
Ta	0,61	0,61	0,56	0,57	0,50	0,49	0,55	0,63	0,40	0,71	0,69
Zr	33,4	26,4	12,4	26,2	50,1	23,8	36,2	27,2	31,7	80,3	60,8
Hf	1,16	0,74	0,49	0,65	1,27	0,81	1,07	0,81	0,90	2,09	2,01
Mo	1,05	1,38	1,24	1,33	1,13	1,51	1,51	1,07	1,25	1,88	1,18
Sn	3,10	8,20	2,80	3,30	4,20	3,20	20,0	3,40	3,10	6,60	3,80
Tl	0,67	0,59	0,65	0,61	0,57	0,44	0,53	0,75	0,61	0,62	0,71
Pb	29,2	16,7	21,0	15,8	12,5	19,4	17,5	16,8	10,9	15,2	16,3
U	2,50	1,30	1,20	2,70	1,60	1,10	1,40	1,50	1,10	1,30	2,40
Th	8,90	6,10	5,70	5,60	5,90	6,30	6,30	6,60	5,30	6,30	8,70
La	17,5	18,4	14,9	15,1	16,7	20,5	19,6	18,2	16,0	17,9	20,4
Ce	40,4	41,6	36,0	34,7	37,7	46,0	44,0	41,8	36,1	42,3	46,9
Tb	0,43	0,41	0,46	0,42	0,43	0,35	0,42	0,46	0,44	0,57	0,46
Yb	1,40	1,20	1,40	1,20	1,20	1,00	1,00	1,10	1,10	1,70	1,60
Lu	0,19	0,18	0,19	0,18	0,18	0,13	0,16	0,17	0,15	0,24	0,21
W	57,8	47,4	39,9	46,8	24,9	19,2	11,3	56,1	42,6	28,4	30,2
Bi	0,95	0,40	0,22	0,10	0,29	0,17	0,68	0,21	0,32	0,33	0,24
Ag	62,5	0,73	2,11	1,37	0,58	0,51	0,63	2,20	2,19	2,65	0,79
Cd	0,27	0,06	0,11	0,07	0,03	0,06	0,43	0,05	0,03	0,05	0,01
Sb	74,9	56,8	81,1	95,4	21,8	14,4	33,7	31,6	69,5	46,9	25,5
Te	46,9	1,38	2,58	0,77	0,14	<0,05	0,06	<0,05	<0,05	0,10	0,05

	23	24	25	26	27	28
Components, wt. %						
SiO ₂	64,1	64,3	56,5	57,4	57,5	60,2
TiO ₂	0,60	0,57	0,70	0,65	0,59	0,52
Al ₂ O ₃	14,2	13,3	14,2	14,5	14,1	11,9
Fe ₂ O ₃	5,00	4,50	5,96	5,49	4,90	4,56
MnO	0,05	0,05	0,08	0,06	0,10	0,08
MgO	1,42	1,12	2,33	1,90	2,38	3,01
CaO	2,71	2,17	3,71	2,63	3,70	4,81
Na ₂ O	2,08	1,43	1,89	2,76	1,40	2,06
K ₂ O	3,80	3,16	3,58	4,40	3,95	3,37
P ₂ O ₅	0,12	0,17	0,17	0,15	0,13	0,15
L.O.I.	4,59	5,76	9,53	5,51	8,91	9,00
S	1,24	1,48	2,05	1,94	2,44	1,47
Sum	99,91	98,01	100,70	97,39	100,10	101,13
Elements, ppm						
Au	4,08	2,61	5,63	10,7	11,8	11,5
Li	28,0	79,0	21,0	22,0	26,0	20,0
Rb	134	119	120	149	140	146
Cs	21,6	18,1	12,6	24,7	18,1	18,3
Be	2,30	2,00	2,20	2,60	2,50	2,30
Sr	107	88,9	181	225	122	198
Ba	370	283	369	554	251	253
Sc	11,6	10,8	14,1	13,9	10,9	12,3
V	93,0	91,0	189	118	107	122
Cr	147	154	132	144	104	139
Co	14,5	8,40	11,1	12,3	10,7	11,0
Ni	24,0	22,4	25,8	30,3	25,7	23,0
Cu	25,7	45,7	38,7	104	37,3	38,9
As	3910	6610	2740	4920	3970	4340
Zn	61,0	66,0	100	71,0	73,0	69,0
Ga	18,1	18,1	18,4	21,2	20,3	15,7

	23	24	25	26	27	28
Y	13,2	10,7	15,8	15,0	14,0	13,1
Nb	6,90	6,90	5,60	8,70	8,40	8,20
Ta	0,63	1,18	0,73	0,87	0,81	0,76
Zr	57,0	30,1	9,10	13,0	33,1	39,9
Hf	1,60	1,30	0,24	0,34	1,15	1,47
Mo	1,47	1,40	1,64	15,7	1,85	7,67
Sn	4,00	15,5	4,10	17,3	23,5	8,90
Tl	0,62	0,60	0,77	1,02	0,97	0,94
Pb	15,7	14,4	15,3	20,7	29,8	20,1
U	1,50	1,50	1,10	1,60	1,80	2,90
Th	7,40	7,00	5,10	8,80	9,00	10,9
La	21,2	17,7	14,3	21,3	21,0	20,0
Ce	47,1	40,6	34,0	50,9	49,3	43,5
Tb	0,46	0,43	0,53	0,57	0,53	0,43
Yb	1,40	1,10	1,50	1,40	1,40	1,30
Lu	0,20	0,17	0,23	0,18	0,20	0,19
W	30,5	18,9	37,6	35,3	22,9	38,0
Bi	0,44	0,35	0,60	0,31	0,41	0,47
Ag	1,36	10,6	26,8	17,1	22,9	6,68
Cd	0,01	0,05	0,20	0,16	0,08	0,14
Sb	41,7	72,7	25,9	71,0	54,3	41,6
Te	0,08	0,21	18,9	17,4	17,9	3,41