

УДК 550.42

## ИЗОТОПНЫЕ ( $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) ХАРАКТЕРИСТИКИ ВКРАПЛЕННОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ДУКАТСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ (СЕВЕРО-ВОСТОК РОССИИ)

© 2019 г. Е. О. Дубинина<sup>1</sup>, Л. Г. Филимонова<sup>1</sup>, С. А. Коссова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
Россия, 109017, Москва, Старомонетный пер., 35

\*E-mail: elenadelta@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2017 г.

После доработки 13.03.2018

Принята к публикации 06.06.2018

Изучены вариации  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  вкрапленных сульфидов и карбонатной фазы, находящейся в следовых количествах в магматических породах, контролирующей позицию уникального Au-Ag месторождения Дукат (Северо-Восток России). Проведено сравнение этих характеристик с аналогичными изотопными параметрами рудных ассоциаций месторождения. Величины  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов и ярозита, отобранных из магматических пород, составляют узкий интервал (от  $-3.4$  до  $+3.6\text{‰}$ ), сопоставимый с интервалом вариаций величин  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов из рудных тел (от  $-4.5$  до  $+2.0\text{‰}$ ). Установлено, что сера пирита ранней минерализации K-Na-лейкогранитов и пирита рудных тел имеет единый источник. Для пирита, сформированного на поздних магматических стадиях, отмечается небольшое облегчение изотопного состава серы. Карбонатные фазы магматических пород Дукатского рудного поля имеют низкие величины  $\delta^{13}\text{C}$  (от  $-12.8$  до  $-8.8\text{‰}$ ). По изотопному составу кислорода карбонаты пород делятся на две группы — карбонаты, равновесные с силикатной матрицей пород при высоких температурах, и карбонаты с аномально низкими величинами  $\delta^{18}\text{O}$  (от  $-0.8$  до  $+0.9\text{‰}$ ).

Полученные данные могут быть описаны в рамках модели, которая предполагает, что формирование изотопных параметров сульфидной серы и карбонатного углерода происходит в процессе восстановления сульфата за счет окисления органического углерода (TSR). Расчеты показывают, что наблюдаемые величины  $\delta^{34}\text{S}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  в породах и рудных ассоциациях месторождения Дукат могут быть получены в процессе абиогенного восстановления морского сульфата в интервале температуры  $300\text{--}450\text{ °C}$ . Сопоставление изотопных параметров карбонатов пород и рудных ассоциаций показывает, что источником карбонатов рудных тел могли быть окружающие/подстилающие породы и флюид, отделявшийся при остывании интрузивных тел K-Na лейкогранитов, которые при дегазации потеряли около  $80\%$   $\text{CO}_2$ .

*Ключевые слова:* месторождение Дукат, изотопы серы, углерода, кислорода, фракционирование, восстановление сульфата, окисление органического углерода

**DOI:** 10.31857/S0016-777061139-51

### ВВЕДЕНИЕ

Гигантское эпitherмальное месторождение серебра и золота Дукат расположено на Северо-Востоке России в Омсукчанском рудном районе и приурочено к зоне пересечения Охотско-Чукотского вулканического пояса с Балыгычан-Сугойским рифтогенным прогибом и островодужным Удско-Мургалским орогенным поясом (Геодинамика, магматизм..., 2006). Многочисленные геологические, минералогические и геохимические исследования указывают на связь рудообразования в пределах Дукатского

рудного поля со становлением интрузивно-купольной вулканотектонической Омсукчанской структуры и участием глубинных (магматогенных, мантийных) источников рудного вещества (Сидоров и др., 1989; Константинов и др., 1998; Стружков и др., 1994; Аристов, 1999; Чернышев и др. 2005; Кузнецов, Ливач, 2005; Петров и др., 2006; Савва и др., 2006; Филимонова и др., 2006, 2012, 2014; Кравцова, 2010; Захаров и др., 2002; Кравцова и др., 2003; и другие работы). Происхождение компонентов рудообразующего флюида, являющегося транспортной средой

для рудного вещества, для месторождения Дукат установлено менее точно. В основном этим вопросам были посвящены исследования поведения изотопов легких элементов (Константинов и др., 2002, Петров и др., 2006, Банникова и др., 1980, Банникова, 1990) в рудных ассоциациях.

Имеющиеся данные для руд Дуката показывают разную специфику в изотопных характеристиках серы, углерода и кислорода. Многочисленные определения изотопного состава серы в сульфидах кварц-родонитовых руд Дуката ( $\delta^{34}\text{S}$  от  $-6.9$  до  $+11.7\%$ ,  $n = 130$ , Константинов и др., 2002) трактуются в пользу участия “мантийного” или “магматогенного” источника на том основании, что величины  $\delta^{34}\text{S}$  варьируют около нуля, хотя разброс имеющихся данных значителен. Тот же вывод о магматогенном источнике серы был сделан несколько позже на основе более узкого диапазона вариаций величин  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах разных рудных проявлений Дукатского поля (от  $-1.2$  до  $+5.7\%$ ,  $n = 17$ , Петров и др., 2006). Изотопный состав углерода карбонатных минералов родонит-родохрозитовых рудных ассоциаций указывает на явный вклад окисленного органического углерода, поступавшего, вероятно, из окружающих пород ( $\delta^{13}\text{C}$  от  $-9$  до  $-15\%$ , Банникова и др., 1980, Банникова, 1990). Кроме того, на этапе формирования родонит-родохрозитовой рудной ассоциации предполагается вовлечение метеорных вод в рудообразующий флюид Дуката (Стружков, Константинов, 2005, Банникова, 1990, Петров и др., 2006). Это предположение базируется на отдельных определениях величин  $\delta^{18}\text{O}$  адуляра (Стружков, Константинов, 2005), кальцита и родохрозита рудных тел (Банникова, 1990). Участие метеорных вод привлекалось и для объяснения присутствия атмосферного аргона во флюидных включениях в рудных минералах (Петров и др., 2006), хотя изотопный состав гелия из тех же включений показал исключительно “мантийные” характеристики.

Несмотря на высокую степень изученности, для месторождения Дукат имеется очень мало современных данных по изотопному составу легких элементов, которые могут быть использованы для идентификации источников отдельных компонентов рудообразующего флюида. Для рудных месторождений решение подобных задач не является простым, поскольку первичные изотопные метки легких элементов изменяются в процессе формирования флюидной системы и ее взаимодействия с окружающими породами. По ряду параметров происхождение флюидной системы месторождения Дукат связывают со становлением позднемеловых лейкогранитов-невадитов и сопряженных с ними пластовых тел флюидалных риолитов и габброидов (Филимонова и др., 2012, 2014; Кравцова, 2010). Взаимодействие флюида

с породами верхоянского комплекса на месторождении проявлено масштабно и принимается в качестве основного рудоконтролирующего фактора, поскольку без него невозможно объяснить, например, концентрирование марганца в продуктивной на серебро родонит-родохрозитовой ассоциации (Петров и др., 2006). Следовательно, изотопные характеристики вкрапленных сульфидов и карбонатной фазы магматических пород, контролирующих рудное поле Дукат, должны показать определенную связь с аналогичными параметрами рудных ассоциаций, и эти характеристики должны иметь не меньшую информативность, чем изотопные параметры рудных ассоциаций. Специфика поведения изотопных ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) параметров рудных ассоциаций должна найти отражение в поведении аналогичных изотопных систем в тех магматических породах, которые имели непосредственное отношение к формированию и деятельности рудообразующей флюидной системы. Подобный подход, состоящий в изучении изотопных характеристик пород, вмещающих месторождения разного типа, был опробован нами для Дальнегорского месторождения бора и месторождения золота Сухой Лог (Дубинина и др., 2011, 2014).

Имеющиеся на сегодняшний день данные об изотопном составе серы, углерода и кислорода на месторождении Дукат были получены исключительно для рудных ассоциаций. В настоящей работе представлены первые изотопные определения этих элементов во вкрапленных сульфидах и карбонатной фазе разных магматических пород, присутствующих в структуре Дукатского рудного поля. Подобные исследования не являются тривиальными, поскольку материал для изучения крайне трудно отобрать: сульфиды могут быть представлены мелкими единичными зернами, а карбонатная фаза в магматических породах часто находится на пределе обнаружения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Локализация отобранных образцов в пределах рудного поля приведена на фиг. 1, из которого следует, что на современной площади Дукатского рудного поля преобладают породы меловой стратифицированной вулканогенно-осадочной толщи верхоянского комплекса. На поверхности южной, приподнятой части рудного поля Дукат обнажены стратифицированные раннемеловые калиевые риолиты аскольдинской свиты, которые прорваны выступом интрузива лейкогранитов-невадитов повышенной калиевой щелочности (обр. 30) с сопряженными пластовыми телами флюидалных калиевых риолитов (обр. 91). В северной части рудного поля обнажены угленосные породы вулканогенно-осадочной толщи, перекрывающие

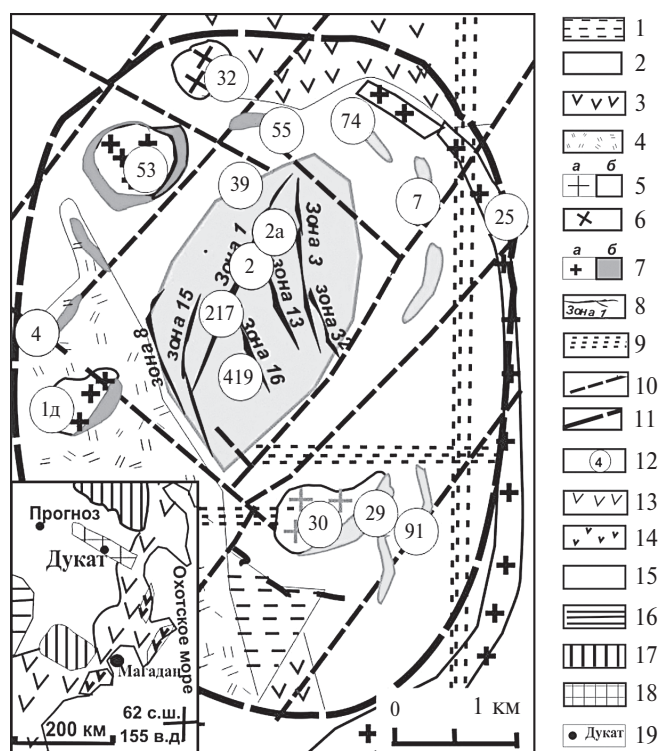
стратифицированные тела калиевых риолитов. На флангах рудного поля они перекрываются позднемеловыми андезитами и андезито-базальтами, риолитами и риодацитами каховской и шороховской свит. Отложения северной части рудного поля прорваны небольшими интрузивными телами габброидов (обр. 32), К-Na лейкогранитов-невадитов (обр. 25, 1-д, 53-1, 9), сопряженных с ними пластовых тел флюидалных риодацитов (обр. 4, 55) и пластовыми телами калиевых риолитов (обр. 7, 74). Позднемеловые лейкограниты-невадиты содержат анклавы сульфидизированных роговообманковых перидотитов (обр. 21-вкл). Калиевые риолиты-туффзиты (обр. 39), окрашенные в темный цвет углеродистым веществом, отобраны в пределах рудоносного блока месторождения. Эти породы содержат 2–3 мас.% углерода и заметное количество летучих — Cl, CO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> (Константинов и др., 1998, Сидоров и др., 1989, Савва и др., 2006).

В качестве представителей рудных ассоциаций были отобраны образцы ранних кварц-хлорит-сульфидных (обр. 2), кварц-хлорит-адуляровых (обр. 2а) и кварц-родонитовых (обр. 217, 419) руд.

Все изученные образцы были отобраны из коренных обнажений и кернов пробуренных скважин. Детальные минералогические и геохимические исследования вкрапленной минерализации пород (Филимонова и др., 2012; 2014) показали, что среди вкрапленных сульфидных минералов преобладает пирит, иногда встречаются сульфаты (барит и ярозит). Карбонат в магматических породах фиксируется только по результатам определения содержания CO<sub>2</sub>, которое в К-Na-лейкогранитах составляет в среднем около 0.6 мас.%, а в К-лейкогранитах находится на уровне порога обнаружения. Для изотопного анализа серы отбирались единичные зерна вкрапленных сульфидов и сульфатов, которые проверялись под микроскопом на предмет отсутствия примесей других минералов и сростков, признаков наложенных процессов. Для изучения изотопных ( $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$ ) характеристик карбонатной фазы магматических пород были использованы тщательно истертые валовые пробы.

Изотопный анализ серы проведен методом CF-IRMS с помощью масс-спектрометра DELTA V+ (Thermo, Германия). Выделение серы и ее количественный перевод в SO<sub>2</sub> проводился с применением элементного анализатора FlashHT1112. Калибровка измеренных величин в международной шкале V-CDT проводилась с помощью международных стандартов IAEA (S-1, S-2 и S-3). Точность определений величин  $\delta^{34}\text{S}$  составила  $\pm 0.3\text{‰}$ . При анализе ярозита в навески образцов добавлялось около 300–400 мкг V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов измерялся с помощью масс-спектрометра



**Фиг. 1.** Схема геологического строения Дукацкого рудного поля и его местоположение на Северо-Востоке России (врезка). Составлено с использованием данных монографий М.М. Константинова и др.; А.И. Ханчука и др (Константинов и др., 1998; Геодинамика, магматизм..., 2006).

Условные обозначения: 1 — триас-юрские осадочно-метаморфические породы Верхоянского комплекса. 2–4 — области преимущественного распространения меловых стратифицированных толщ: раннемеловых калиевых риолитов (игнимбритов) раннемеловой аскольдинской свиты и угленосных алевролитов, песчаников, гравелитов раннемеловой улкинской свиты (2); позднемеловых андезитов (3), К-Na-риолитов, игнимбритов (4) каховской и шороховской свит (4). 5 — субвулканические породы повышенной калиевой щелочности: лейкограниты-невадиты (а), пластовые тела калиевых риолитов (б). 6–7 — позднемеловые субвулканические породы: габбро (6); К-Na-лейкограниты-невадиты (7а); пластовые тела риодацитов (7б). 8 — рудные тела Au-Ag месторождения Дукаат. 9–10 — разломы: скрытые системы нарушений субширотной Буяндино-Гижигинской и субмеридиональной Омсукчанской зон (9); прочие разломы (10). 11 — внешние контуры Дукацкого рудного поля. 12 — номера образцов минерализованных пород и руд. На врезке. 13–14 — надсубдукционные орогенные вулканические пояса: юрско-раннемеловой Удско-Мургаальский островодужный (13); меловой Охотско-Чукотский окраинно-континентальный (14). 15 — Сибирская платформа. 16 — Омолонский и Охотский срединные массивы с континентальной корой Сибирского кратона. 17 — докембрийские, палеозойско-мезозойские отложения Алазейско-Олойского и Верхояно-Колымского супертеррейнов. 18 — Балыгычан-Сугойский прогиб. 19 — месторождения: Дукаат и Прогноз.



DELTA V+ (Thermo, Германия) и комплекса GasBenchII, коммутированного с автосэмплером PAL. Разложение навесок карбонатов (250 мкг в пересчете на чистый кальцит) проводилось с применением ортофосфорной кислоты, при 70 °С. Для анализа следовых количеств карбоната в силикатных породах навеска увеличивалась до 2–20 мг, пропорционально ей увеличивалась и количество кислоты. Точность изотопного анализа составила  $\pm 0.1$  и  $\pm 0.2\text{‰}$  ( $1\sigma$ ) для величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  соответственно. В данной работе изотопный состав углерода выражен в шкале V-PDB, а изотопный состав кислорода — в шкале V-SMOW. Результаты изотопного анализа S, O и C в изученных образцах приведены в таблицах 1–3.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В образцах магматических пород изучался изотопный состав серы отдельных вкрапленных зерен сульфидов, а также углерода и кислорода карбонатов, которые находятся в этих породах в крайне низких количествах. Изотопный состав серы вкрапленного пирита определен в K-Na лейкогранитах, габброидах, лейкогранитах-невадитах интрузива, выходящего в 30 км севернее поля Дукат и содержащего анклавы сульфидизированных перидотитов (табл. 1). В рудных телах изотопный состав серы определен в мономинеральных фракциях пирита, галенита и сфалерита (табл. 2). Изотопный состав углерода и кислорода определен в карбонатной фазе лейкогранитов-невадитов, порфиридных K-Na-гранитов глубинного интрузива, брекчированного K-риолита (туффизита), анклава перидотитов в лейкогранитах-невадитах, а также в двух образцах пластинчатого кальцита прожилково-вкрапленной минерализации флюидальных риодацитов (табл. 3).

Все измеренные величины  $\delta^{34}\text{S}$  вкрапленного пирита в магматических породах оказались близкими и располагаются в интервале от  $-3.4$  до  $+3.6\text{‰}$  при среднем значении  $+0.1$  ( $n = 16$ ). Величины  $\delta^{34}\text{S}$  ярозита, отобранного из тел флюидальных риолитов, составили  $-0.1$  и  $+0.1\text{‰}$  (обр. 21 и 29 в табл. 1). Величины  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов из рудных тел изменяются от  $-4.5$  до  $+2.0\text{‰}$  (табл. 1). Эти величины попадают в более широкий диапазон данных, опубликованных для сульфидов кварц-родонитовых руд ( $\delta^{34}\text{S}$  от  $-6.9$  до  $+11.7\text{‰}$ ,  $n = 130$ , Константинов и др., 2002). По сравнению с изотопным составом серы пирита магматических пород, галенит и сфалерит из рудных тел отличаются устойчивым смещением величин  $\delta^{34}\text{S}$  в отрицательную область (табл. 2). Изотопный состав серы пирита рудных тел близок к составу  $\text{Py}_1$  вкрапленной минерализации в телах K-Na лейкогранитов (фиг. 2).

**Таблица 1.** Изотопный состав серы вкрапленных сульфидов и ярозита интрузивных тел Дукатского рудного поля (\*)

№ обр	Ассоциация	Вкрапленные сульфиды лейкогранитов-невадитов		Вкрапленные сульфиды пластовых тел флюидальных риолитов		
		$\text{Py}_1$	$\text{Py}_2$	Jrs	Py	Gn
<i>Лейкократовые породы повышенной K-щелочности</i>						
30	Aeg-Brt		-3.4			
29	Qz-Jrs-Ser			-0.1		
21				0.1		
91	Qz-Py-Ser				-0.8	
7	Qz-Adl-Ser					-0.1
74	Qz-Adl-Grt				-0.1	
<i>Лейкократовые породы K-Na щелочности</i>						
25-1	Cpx-Py-Pn	2.2				
93	Cpx-Py-Fl		0.3			
25-2	Py-Hem-Fl		0.8			
25			0.8			
1д	Cpx-Py-Fl		-1.3			
53-1			-2.8			
9	Ep-Py-Fl		-0.5			
4	Qz-Czo-Cal				1.9	
55	Qz-Chl-Gn-Sp					3.6
<i>Анклава роговообманкового перидотита</i>						
21-вкл	Cpx-Py-Pn	2.4				
<i>Px-Pl Габбро</i>						
32	Ep-Py-Fl		0.9			

Примечание. (\*) — названия минералов в таблицах и тексте даны в соответствии с (Whitney, Evans, 2010).

Измеренные величины  $\delta^{34}\text{S}$  пирита, сфалерита и галенита, ассоциирующих в сульфидсодержащих рудах, показали равновесные соотношения, соответствующие их формированию в интервале температуры от 310 до 380 °С (последний столбец в табл. 2). Исключением является образец, отобранный из ранних непродуктивных руд, в котором внутреннее изотопное равновесие между сульфидными минералами отсутствует. Полученные оценки температуры равновесий сульфидных минералов не противоречат интервалу, установленному для рудоотложения на месторождении Дукат неизотопными методами (от 200 до ~450 °С, Константинов и др., 1998 и др.).

Содержание карбоната в изученных породах Дукатского рудного поля варьирует, но в целом

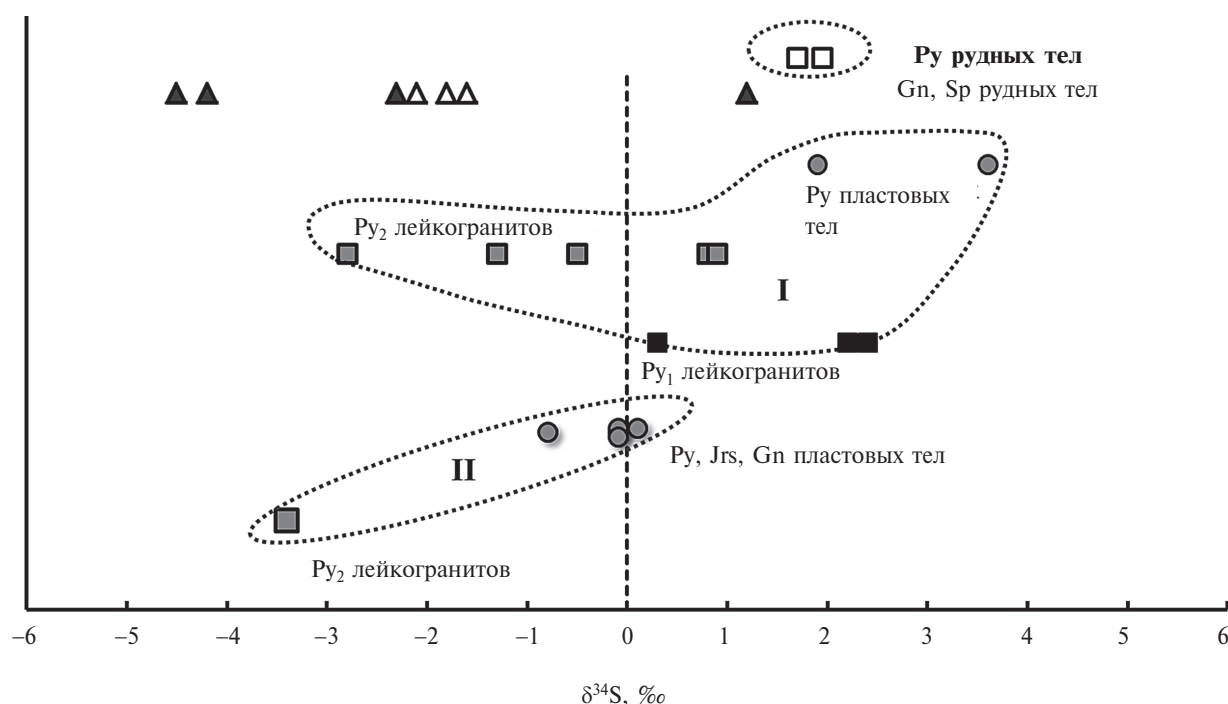
**Таблица 2.** Изотопный состав серы минеральных ассоциаций рудных тел месторождения Дукат

№ обр.	Абс. отм., м	Рудные зоны	Ассоциация	$\delta^{34}\text{S}$ (V-CDT), ‰			Т, °C(*)
				Py	Sp	Gn	
2	1080	пересечение зон I и XIII	Qz-Chl-Gn-Sp	+1.7	-1.6	+1.2	—
2а	1180	пересечение зон I и XIII	Qz-Adl-Chl	+2		-2.3	310 (Py-Gn), 380 (Sp-Gn)
217	980	зона XM	Qrz-Rdn		-1.8	-4.2	360 (Sp-Gn)
419	860	зона XVI			-2.1	-4.5	360 (Sp-Gn)

Примечание. (\*) Расчет температуры проведен по термометрическим зависимостям Sakai, 1968. В скобках указана минеральная пара, использованная для расчета.

**Таблица 3.** Изотопный состав кислорода и углерода прожилкового кальцита и карбонатной фазы (Carb) интрузивных магматических пород и пластовых тел Дукатского рудного поля

№ обр.	Тип карбонатного вещества	$\delta^{13}\text{C}$ (V-PDB), ‰	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW), ‰	Описание образца
4	кальцит	-9.4	-1.3	Прожилково-вкрапленная Qz- Czo -Cal минерализация риодацитов
74	кальцит	-8.7	-3.1	Прожилково-вкрапленная Qz-Grt-Fl минерализация пластового тела К-риолитов
25	Carb	-8.8	-0.8	К-Na-лейкограниты
93P	Carb	-11.4	0.9	Порфириовидные К-Na-лейкограниты
93	Carb	-10.9	0.4	Порфириовидные К-Na-граниты
39	Carb	-9.3	10.4	К-риолит (туффизит) с микрочастицами графита и битумоидов
11	Carb	-12.8	10.8	Роговообманковый перидотит



**Фиг. 2.** Изотопный состав серы вкрапленной минерализации магматических пород и сульфидов рудных ассоциаций Дукатского рудного поля: I — сульфиды К-Na-лейкогранитов и сопряженных пластовых тел риодацитов, II — сульфиды и ярозит калиевых лейкогранитов-невадитов и сопряженных пластовых тел К-риолитов.

не превышает 1%. Минимальное его количество содержат К-риолиты — во всех образцах его оказалось недостаточно для изотопного анализа. Исключением является образец брекчированного калиевого риолита (туффизита, обр. 39), в котором содержится 0.19 вес.%  $\text{CO}_2$  и отмечено присутствие графита и битума. Изотопный состав углерода в этом образце характеризуется низкой величиной  $\delta^{13}\text{C}$   $-9.3\text{‰}$ . Еще более низкая величина  $\delta^{13}\text{C}$  определена в карбонате из перидотитов ( $-12.8\text{‰}$ ). Величины  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов из К-На-лейкогранитов и ассоциированных с ними тел варьирует от  $-11.4$  до  $-8.8\text{‰}$ . Для кальцита прожилково-вкрапленной минерализации, присутствующей во внешних зонах интрузивных тел лейкогранитов, установлены несколько более высокие величины  $\delta^{13}\text{C}$  (от  $-8.7$  до  $-8.4\text{‰}$ ).

Величины  $\delta^{18}\text{O}$  (V-SMOW) карбонатов из К-риолитов и перидотитов являются более высокими ( $+10.4$  и  $+10.8\text{‰}$ ), чем карбонатов из К-На лейкогранитов (от  $-0.8$  до  $+0.9\text{‰}$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Изотопные параметры серы*

Полученные вариации изотопного состава серы вкрапленного пирита в магматических породах Дукатского рудного поля невелики. Сера пирита ( $\text{Py}_2$ ) из К-лейкогранитов (обр. 30) максимально обеднена тяжелым изотопом (до  $-3.4\text{‰}$ ). Величины  $\delta^{34}\text{S}$  пирита прожилково-вкрапленной минерализации пластовых тел, ассоциированных с К-риолитами, составляют узкий интервал: от  $-0.8$  до  $-0.1\text{‰}$  (фиг. 2). Величины  $\delta^{34}\text{S}$  ярозита ( $-0.1$  и  $+0.1\text{‰}$ ) из флюидалных К-риолитов точно соответствуют изотопному составу серы пирита из тех же тел. По-видимому, величины  $\delta^{34}\text{S}$  ярозита унаследовали изотопный состав серы пирита в процессе его окисления. Вероятно, этот процесс протекал с полным переходом пирита в ярозит в отсутствие посторонней серы. В противном случае, неизбежно возникновение сдвигов в изотопном составе серы ярозита, поскольку в изотопном равновесии с пиритом сера сульфата резко обогащена изотопом  $^{34}\text{S}$  даже при высоких температурах (Ohmoto, Lasaga, 1982; Sakai, 1968).

Вкрапленная сульфидная минерализация К-На-лейкогранитов и ассоциированных с ними пластовых тел характеризуется более широким интервалом значений  $\delta^{34}\text{S}$  (от  $-2.8$  до  $+3.6\text{‰}$ ) и более сложным поведением изотопного состава серы. Ранний пирит ( $\text{Py}_1$ ) вкрапленной минерализации лейкогранитов характеризуется повышенными содержаниями тяжелого изотопа  $^{34}\text{S}$ , в то время как для позднего пирита ( $\text{Py}_2$ ) наблюдается заметный экскурс величин  $\delta^{34}\text{S}$  в отрицательную область значений, как и у  $\text{Py}_2$  калиевых лейкогра-

нитов-невадитов (обр. 30). Согласно временной последовательности генераций пирита, изотопная система серы на стадии становления интрузивных тел К-На-лейкогранитов испытывала небольшое обеднение изотопом  $^{34}\text{S}$ , которое могло быть связано с переходом доминирующей формы серы во флюиде от  $\text{S}^{2-}$  к  $\text{H}_2\text{S}$  (при умеренном повышении  $f\text{O}_2$  и снижении pH, Ohmoto, 1972).

В сравнении с вкрапленной минерализацией пород, сульфиды рудных тел имеют более широкий диапазон вариаций величин  $\delta^{34}\text{S}$ , но стоит отметить, что в этом диапазоне находятся разные сульфидные минералы. Учитывая, что в изотопном равновесии галенит и сфалерит существенно обеднены изотопом  $^{34}\text{S}$  по отношению к пириту, сравнение изотопного состава серы вкрапленных и рудных сульфидов можно проводить только по сквозному минералу, в данном случае, пириту. На фиг. 2 видно, что величины  $\delta^{34}\text{S}$  пирита непродуктивных кварц-хлорит-сульфидных и продуктивных кварц-хлорит-адюляровых рудных тел соответствуют составу раннего пирита ( $\text{Py}_1$ ) К-На-лейкогранитов.

Следуя классическим представлениям об изотопных метках сульфидной серы (Ohmoto, Rye, 1979; Rye, 2005), величины  $\delta^{34}\text{S}$ , установленные для всех магматических тел и рудных зон Дукатского рудного поля, в принципе, можно отнести к источнику с “мантийными” или “магматогенными” характеристиками. Небольшие положительные величины  $\delta^{34}\text{S}$  раннего пирита лейкогранитов и пирита флюидалных пластовых тел риодацитов, сопряженных с К-На-лейкогранитами ( $2-4\text{‰}$ ), можно было бы объяснить ее частичным заимствованием из под- или надинтрузивных пород, например, толщ Верхоянского комплекса. Однако для сульфидов этого комплекса характерны величины  $\delta^{34}\text{S}$ , близкие к таковым в рудах и породах Дуката (от  $-3.8$  до  $+2.6\text{‰}$ , Тюкова, Ворошин, 2008), т. е. сера этого источника не могла приводить к заметному изотопному утяжелению серы раннего пирита лейкогранитов и пластовых тел риодацитов. Безусловно, наши знания об изотопном составе и содержании серы во всей толще Верхоянского комплекса недостаточны. Например, на месторождении Прогноз (фиг. 1) были отмечены более высокие величины  $\delta^{34}\text{S}$  (от  $+9.7$  до  $+13.9\text{‰}$ , Гамянин и др., 2006). В принципе, смешение серы с “мантийной” изотопной меткой с серой, отвечающей параметрам Прогноза, может обеспечить величины  $\delta^{34}\text{S}$  вкрапленной минерализации К-На-лейкогранитов Дуката. Однако, согласно балансовому расчету, вклад заимствованной серы должен быть значительным — в раннем пирите ( $\text{Py}_1$ ) К-На-лейкогранитов он мог составлять  $15-20$ , а в пирите пластовых тел риодацитов — до  $40\%$ .

Из сопоставления изотопного состава серы вкрапленной и рудной минерализации следует, что источник серы для пирита продуктивных руд имел состав, близкий к составу  $Pu_1$  ранней вкрапленной минерализации К-На-лейкогранитов ( $\delta^{34}S \approx 2\%$ ), и что на поздних магматических стадиях происходило формирование пирита  $Pu_2$  с несколько облегченным изотопным составом серы. Источник серы ранней вкрапленной минерализации К-На-лейкогранитов в первом приближении, может быть охарактеризован как “мантийный” или магматогенный, однако это не единственный вариант интерпретации. Проблема “мантийного” источника серы в кислых породах, имеющих, несомненно, коровое происхождение, заслуживает более пристального внимания. Например, в качестве такого источника в рудах, ассоциированных с кислыми породами, предлагается рассматривать потоки глубинных флюидов (Петров и др., 2006, Константинов и др., 2002). В следующем разделе мы предлагаем альтернативный вариант, не связанный с привлечением “мантийного” флюида.

#### Изотопные параметры углерода

Яркой особенностью Дукатского рудного поля является глобальное обеднение изотопом  $^{13}C$  всех карбонатных проявлений. Как оказалось, низкие величины  $\delta^{13}C$  (от  $-12.8$  до  $-8.8\%$ ) наблюдаются не только в кальците и родохрозите рудных тел (Банникова, 1990), но и в карбонате всех изученных магматических пород. Для объяснения низких величин  $\delta^{13}C$  карбонатов родонит-родохрозитовой рудной ассоциации предполагалось вовлечение углерода органического происхождения в процесс гидротермальной деятельности (Банникова, 1990). Полученные нами данные для карбонатов магматических пород говорят о том, что аналогичный процесс прослеживается и на этапе становления интрузивных тел.

Величины  $\delta^{13}C$  карбоната К-риолитов-туффицитов (обр. 39) и перидотитов (обр. 11) опускаются ниже нижнего предела “мантийного” углерода, принимаемого для карбонатитов (поле PIC на фиг. 3). Наблюдаемые величины  $\delta^{13}C$  карбонатов можно объяснить присутствием углерода, который является продуктом частичного окисления органики или графита. Например, согласно термометрическим уравнениям для системы “графит- $CO_2$ ” (Bottinga, 1969; Scheele, Hoefs, 1992), величина  $\delta^{13}C$  карбоната из перидотитов соответствует равновесию с графитом ( $\delta^{13}C \approx -25\%$ ) при  $900^\circ C$ .

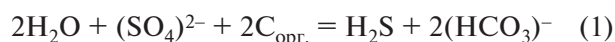
Величины  $\delta^{13}C$  графита из эффузивов, контактирующих с осадочными угленосными породами в районе Дукат, а также общего некарбонатного углерода, содержащегося в брекчированных вулканогенных породах, составляют

$-25.4\%$  и  $-24.8\%$  соответственно (Банникова, 1990). Таким образом, происхождение карбонатной фазы в перидотитах вполне может быть связано с процессом частичного окисления органического углерода при высокой температуре. Величины  $\delta^{13}C$  карбонатного углерода в К-риолитах аналогичны таковым в перидотитах, и можно предположить, что процессы окисления углерода протекали до или ранее раннемелового этапа развития вулcano-тектонической структуры.

Величины  $\delta^{13}C$  карбоната К-На-лейкогранитов несколько выше, чем карбоната, извлеченного из К-риолитов, но и они находятся ниже нижней границе PIC на  $\delta^{18}O-\delta^{13}C$  диаграмме (фиг. 3). Величины  $\delta^{13}C$  карбонатов родонит-родохрозитовой продуктивной ассоциации на этой диаграмме занимают промежуточное положение между составами карбонатов из перидотитов и К-На-лейкогранитов. Таким образом, общий фон по изотопному составу углерода, как руд, так и магматических пород Дукатского рудного поля, является однородно низким и указывает на глобальное участие окисленного органического углерода во всех карбонатных проявлениях.

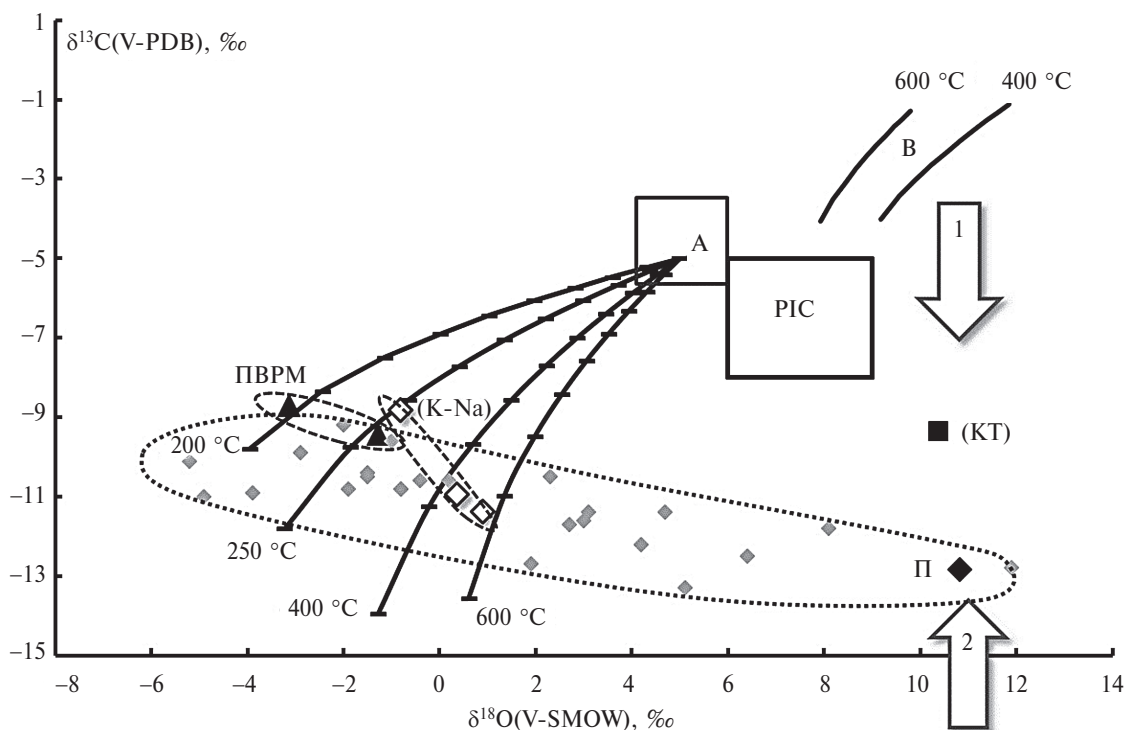
Идея о том, что окисление органики на месторождении неразрывно связано с присутствием восстановленных форм серы, была высказана при изучении органического углерода в кварц-родонитовых рудах Дуката (Банникова, 1990). Наши данные не только поддерживают эту идею, но и показывают, что процесс окисления органического углерода имел распространение во всей структуре Дукатского поля что, по-видимому, относится к раннему этапу формирования рудообразующей флюидной системы.

Известно, что окисление органического углерода может протекать в едином процессе термогенной редукции сульфата (TSR). В максимально упрощенном виде этот процесс описывается простой химической реакцией (Blake *et al.*, 2006):



Для реализации TSR необходимо наличие сульфатной серы, воды, восстановленного углерода и умеренного прогрева пород (выше  $250^\circ C$ , Ohmoto, Lasaga, 1982, Shanks *et al.*, 1981). В случае Дуката, в роли восстановителя могло выступать органическое вещество угленосных осадочных толщ нижнего мела, что подтверждается широким распространением органики в виде битумоидов и графита — как во вмещающих породах, так и в рудных ассоциациях (Константинов и др., 2002). В качестве источника воды и сульфатной серы может рассматриваться морская вода, захороненная в осадочных толщах, накопившихся в триас-юрское и в раннемеловое время (на стадии развития задугового бассейна). Прогрев мог





**Фиг. 3.** Изотопный состав кислорода и углерода карбонатной фазы магматических пород Дукатского рудного поля. Обозначения: ПВРМ — кальцит прожилково-вкрапленной минерализации флюидалных риолитов и риодацитов; (K-Na) — карбонат позднемеловых K-Na-лейкогранитов; (КТ) — карбонат пластового тела K-риолитов (туффизитов); П — карбонат перидотитов. Пунктирное поле с точками — опубликованные данные (Банникова, 1980) для карбонатов продуктивной родонит-родохрозитовой ассоциации, PIC — “карбонатитовый” бокс (Taylor *et al.*, 1967). Поле “А” — состав исходного карбоната позднемеловых K-Na-лейкогранитов, поле “В”, ограниченное расчетными кривыми, — изотопные параметры CO<sub>2</sub>, отделяющейся при декарбонизации, линии с горизонтальными метками — изменение изотопных параметров остаточного карбоната. Расчет величин δ<sup>13</sup>C и δ<sup>18</sup>O при декарбонизации проведен по соответствующим равновесиям в системе “кальцит — CO<sub>2</sub>” (Scheele, Hoefs, 1992; Chacko, Deines, 2008). Стрелки 1 и 2 — источники компонентов, формирующих состав карбоната вмещающих пород.

быть связан с хорошо установленными эпизодами магматической активности в раннемеловое время — внедрением и становлением глубинных интрузивов, а также формированием магматических камер на подстилающих структурных этажах.

Реакция (1) предполагает, что изотопный состав сульфидной серы и углерода карбонатов будет изменяться согласованно в зависимости от температуры, в соответствии с изотопным фракционированием, сопровождающим однонаправленные реакции:

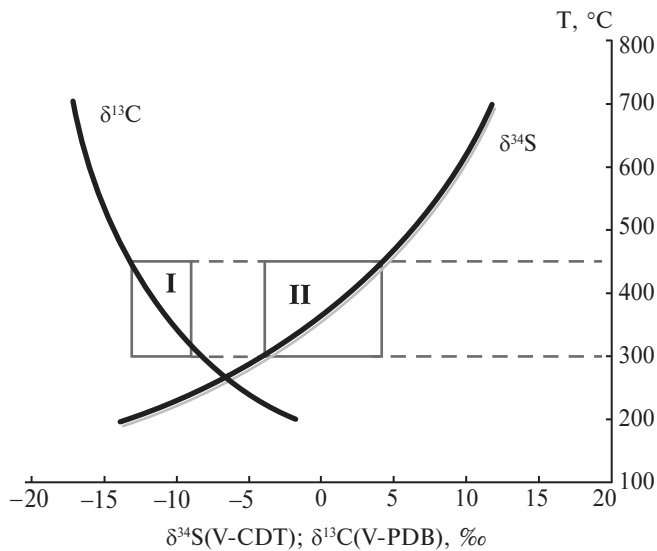


Согласованное поведение изотопов серы и углерода на месторождении Дукат (как рудной, так и вкрапленной минерализации) иллюстрируется расчетом, представленным на фиг. 4. Линии изменения изотопного состава окисленного (карбонатного) углерода и восстановленной (сульфидной) серы в зависимости от температуры нанесены в одних и тех же координатах. Изотопный состав сульфатной серы принят равным составу морского сульфата в триас-юрско-

раннемеловое время (Algeo *et al.*, 2015, Canfield and Farquhar, 2009), для которого величина δ<sup>34</sup>S морского сульфата слабо варьирует около +18‰. Величина δ<sup>13</sup>C(орг) принята равной составу графита из эффузивных пород, контактирующих с осадочными угленосными толщами в районе поля Дукат (-25‰, Банникова, 1990). При расчете изотопных параметров восстановленной серы и окисленного углерода использовались соответствующие термометрические зависимости (Sakai, 1968; Scheele, Hoefs, 1992), соответствующие реакциям (2). На расчетных кривых отмечены диапазоны вариаций величин δ<sup>34</sup>S и δ<sup>13</sup>C, установленные для рудной и вкрапленной минерализации месторождения Дукат. Каждый из этих диапазонов задает интервал температуры, при которой могла реализоваться реакция (1). Расчет показывает, что оценки температуры, получаемые по изотопным параметрам серы и углерода, совпадают, составляя интервал от 300 до 450 °C.

Это совпадение является веским аргументом в пользу протекания единого процесса окисления углерода и восстановления серы на стадии гене-





**Фиг. 4.** Расчетные линии согласованного изменения изотопного состава серы и углерода в процессе термического восстановления сульфата за счет окисления органического углерода. Поля I и II — вариации, установленные для величин  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{34}\text{S}$  в ассоциациях руд и породах Дукатского рудного поля соответственно. Расчет проведен по равновесиям  $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2-\text{C}$  (графит) с использованием термометрических зависимостей (Sakai, 1968; Scheele, Hoefs, 1992).

рации флюидной рудообразующей системы. Необходимо отметить, что при расчете были использованы только собственные данные, в основном относящиеся к изотопным параметрам силикатных пород. Если обратиться к опубликованным данным для сульфидов рудных тел Дуката, можно обнаружить существенные вариации величин  $\delta^{34}\text{S}$  (от  $-6.9$  до  $+11.7\text{‰}$ ,  $n = 130$ , Константинов и др., 2002). Согласно этим данным, температура TSR могла изменяться в широких пределах — от  $270$  до  $680$  °C. Однако оценки, проведенные для рудных минералов, являются менее точными, поскольку на стадиях формирования рудных тел не исключена дополнительная экстракция серы из окружающих или подстилающих пород. Близкий диапазон оценок температуры TSR ( $320-540$  °C) получается при рассмотрении опубликованных величин  $\delta^{13}\text{C}$  карбонатов рудных жил (от  $-15$  до  $-9\text{‰}$ , Банникова, 1990; Петров и др., 2006).

#### Изотопные параметры кислорода

Величины  $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) карбонатной фазы магматических пород формируют две группы значений, в одну из них попадают карбонаты К-риолитов-туффзитов и перидотитов ( $+10.4$  и  $+10.8\text{‰}$ ), а в другую — карбонаты К-На-лейкогранитов (от  $-0.8$  до  $+0.9\text{‰}$ ). Величины  $\delta^{18}\text{O}$  карбонатов первой группы, в принципе, отвечают высокотемпературному равновесию с силикатными породами или расплавами (Zhao,

Zheng, 2003; Chacko *et al.*, 1991). Для карбонатов второй группы высокотемпературное изотопное равновесие с силикатной матрицей пород может иметь место только в случае отрицательных величин  $\delta^{18}\text{O}$  силикатов породы. Данных по изотопному составу кислорода для силикатов магматических пород Дукатского рудного поля не опубликовано, имеются лишь отрывочные определения величин  $\delta^{18}\text{O}$  в адуляре рудных тел (от  $-11.1$  до  $-3.4\text{‰}$ , Стружков, Константинов, 2005). Возможно, что величины  $\delta^{18}\text{O}$  адуляра из рудных жил, локализованных в К-риолитах, не отражают изотопных характеристик К-На интрузивных лейкократовых пород, являвшихся их источником. В любом случае, наиболее вероятной причиной того, что карбонат не находится в изотопном равновесии с силикатной матрицей породы, является исчерпание изотопной системы кислорода и углерода карбоната за счет частичной потери углекислоты во время становления интрузивных тел.

Исходные изотопные параметры ( $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$ ) карбоната и состав отделяющейся углекислоты можно реконструировать расчетом процесса декарбонизации, протекавшей по релеевскому механизму. На фиг. 3 показаны результаты расчета изменения изотопных параметров остающегося в породе карбоната и отделяющейся углекислоты при повышенных до субсолидусных ( $400-600$  °C) и пониженных гидротермальных ( $200-250$  °C) температурах. Интервалы температуры, взятые для расчета, согласуются с оценками температуры развития магматогебно-гидротермальной системы месторождения, полученными по составу минеральных парагенезисов (от  $200$  °C до  $\sim 450$  °C, с максимальными температурами до  $750$  °C, Сидоров и др., 1989; 2012). В расчете принято, что процесс декарбонизации при субсолидусных температурах протекал за счет отделения  $\text{CO}_2$  в виде газовой или флюидной фазы, а при гидротермальных температурах — по механизму извлечения карбонатного материала с водным раствором.

Расчет декарбонизации при повышенных температурах описывает составы карбоната К-На-лейкогранитов при исходных величинах  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  карбоната около  $+5$  и  $-5\text{‰}$  соответственно. Степень исчерпания углерода составляет около  $80\%$ , т. е. при наблюдаемом содержании карбоната в К-На-лейкогранитах менее  $1$  мас.%, его содержание до начала декарбонизации составляло не более  $5\%$ . Изотопные параметры исходного карбоната определены ориентировочно, поскольку температура процесса декарбонизации могла сильно варьировать. Примерное положение состава исходного карбоната, обозначенное боксом "А" на диаграмме фиг. 3, показывает, что исходный карбонатный материал, попавший в расплав К-На-лейкогранитов, не был осадоч-

ным. Вполне возможно, что это был карбонатный материал протолита или боковых стенок магматической камеры, сложенных метаморфизованными породами среднего и основного состава (Филимонова, 1994). Расчет декарбонизации при 200–250 °С описывает составы кальцита прожилково-вкрапленной минерализации пластовых и флюидальных тел, ассоциирующих с кислыми интрузивными породами (фиг. 3).

Отделение летучих при становлении интрузивных тел К-Na-лейкогранитов, по-видимому, активно воздействовало на окружающие породы. На диаграмме (фиг. 3) приведены расчетные линии изотопных параметров  $\text{CO}_2$ , отделяющейся во время декарбонизации при субсолидусных температурах (400–600 °С). Изотопный состав кислорода этого углекислотного флюида соответствует составам карбоната перидотита (П) и К-риолитов-туффзитов (КТ). Таким образом, карбонат пород, окружающих и вмещающих рудные тела, мог сформироваться за счет двух источников — продуктов окисления органического углерода на стадии формирования флюидной системы и углекислотного флюида, отделявшегося при становлении интрузивных тел К-Na-лейкогранитов. Согласно балансовому расчету, для карбоната К-риолитов-туффзитов соотношение этих двух источников составляет около 30 и 70% соответственно.

Составы карбонатов рудных тел родонит-родохрозитовой ассоциации формируют хорошо выраженный тренд на диаграмме  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^{13}\text{C}$  (фиг. 3). По отношению к составам карбонатов магматических пород этот тренд занимает вполне конкретное положение — от области составов карбоната (П) до составов карбоната К-Na лейкогранитов и кальцита прожилково-вкрапленной минерализации. В первом приближении, можно говорить о смешении двух источников карбонатного материала, вовлеченного в процесс формирования продуктивных руд, — карбоната окружающих/подстилающих пород и карбоната, привнесенного флюидной системой К-Na-лейкогранитов. Подобной связи карбонатов родонит-родохрозитовой продуктивной ассоциации с карбонатом К-риолитов-туффзитов не наблюдается (фиг. 3). Крайне низкие содержания  $\text{CO}_2$  в К-риолитах аскольдинской свиты показывают, что они вряд ли могли быть поставщиком карбонатов в рудообразующую систему.

Дискуссионным является участие вод метеорного происхождения во флюидной системе Дуката. Как уже отмечалось, именно низкие величины  $\delta^{18}\text{O}$  в карбонатах родонит-родохрозитовой продуктивной ассоциации обычно используют как аргумент в пользу вовлечения изотопно-легких вод метеорного генезиса (Петров и др., 2006; Стружков, Константинов, 2005).

Однако существуют противоречия, которые требуют дополнительных исследований. Например, в рамках представлений о связи величины  $\delta^{18}\text{O}$  со степенью воздействия метеорных вод, карбонаты К-Na-лейкогранитов должны были испытать это воздействие в максимальной степени наряду с рудными телами (фиг. 3). Следовательно, силикатная матрица К-Na-лейкогранитов тоже должна характеризоваться отрицательными величинами  $\delta^{18}\text{O}$ , что на данный момент не подтверждено соответствующими исследованиями. Косвенное противоречие заложено и в результатах изучения флюидных включений в кварце родонит-родохрозитовой рудной ассоциации. Для данных включений не характерно падение концентрации солей на фоне снижения температуры гомогенизации, что обычно происходит при разбавлении рудообразующих растворов метеорными водами (Берман и др., 1993), и именно для поздней продуктивной стадии установлено присутствие высокотемпературных (до 650–720 °С) флюидных включений высококонцентрированных рассолов-расплавов. Авторы объясняют это эпизодами выкипания флюида, однако это означает, что до начала кипения рудообразующий флюид должен был иметь еще более низкие величины  $\delta^{18}\text{O}$ .

Как следует из приведенных расчетов, изотопно-облегченный состав кислорода карбоната К-Na-лейкогранитов возникает в результате декарбонизации, которая могла протекать как по механизму отделения летучих, так и за счет вывода карбоната в виде водно-углекислого флюида. Для окончательного решения вопроса о роли метеорного компонента и объяснения низких величин  $\delta^{18}\text{O}$  в минералах рудных тел необходимо детально изучить изотопный состав кислорода в силикатах магматических пород Дукатского рудного поля, что запланировано в наших дальнейших исследованиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение изотопных характеристик ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ ) вкрапленной минерализации магматических пород уникального месторождения Дукат показало, что его изотопно-геохимические черты определяются не только спецификой источников компонентов флюидной системы, но и физико-химическим взаимодействием флюида с окружающими породами. Сопоставление изотопного состава серы вкрапленной и рудной минерализации указывает на связь пирита кварц-хлорит-сульфидных и кварц-адуляр-хлоритовых рудных ассоциаций с вкрапленной сульфидной минерализацией К-Na-лейкогранитов. Сравнение изотопных характеристик карбоната интрузивных пород и рудных тел родонит-родохрозитовой ас-

социации приводит к аналогичному заключению о том, что формирование карбонатов рудных тел протекало при активном участии флюида, источником которого были K-Na-лейкограниты. Но не менее заметным является вклад карбонатов окружающих пород, что указывает на активное взаимодействие с ними флюида при его фильтрации к зоне рудоотложения.

Как показали расчеты, происхождение флюидной системы Дуката могло быть связано с прогревом (до 300–450 °С) раннемеловых осадочных отложений, содержащих захороненные морские воды. На данном этапе зарождения флюидной системы, по-видимому, происходил процесс генерации окисленного карбонатного углерода и восстановленной серы — компонентов, имеющих непосредственное отношение к процессу рудообразования. Возникновение термических градиентов в зоне залегания богатых органикой терригенно-осадочных толщ привело к частичной экстракции органического вещества в рудообразующую флюидную систему, в результате чего органический углерод, в том числе, окисленный до карбоната, стал активным участником рудообразующего процесса.

Предлагаемый вариант происхождения флюидной системы Дуката позволяет прийти к следующим выводам. Во-первых, очевидно, что для формирования сульфидной серы с “мантейными” или “магматогенными” изотопными характеристиками необязательно обращаться к глубинным источникам, достаточно допустить присутствие сульфата и воды во вмещающих или подстилающих осадочных породах и протекание TSR при определенной температуре. Во-вторых, привлечение захороненных морских вод в качестве первичного компонента флюидной фазы способно описать геохимическую специфику кислых пород Дукатского рудного поля, характерные черты окolorудных изменений (главным образом пропиловитового типа), высокую соленость флюидных включений и некоторые особенности состава флюида, например, высокие концентрации хлора и сульфатов (Берман и др., 1993; Филимонова и др., 2012). В-третьих, исчезает геохимическая проблема источника серы для формирования рудных ассоциаций, связанная с тем, что окружающие толщи Верхоянского комплекса бедны этим элементом (Тюкова, Ворошин, 2008), так же как обычно бедны серой угленосные терригенные породы, окружающие месторождение (Sturm *et al.*, 2009).

Определяющим этапом развития флюидной системы Дуката являлось внедрение и становление интрузивных тел K-Na-лейкогранитов, сопровождавшееся отделением водно-углекислотных флюидов. На этой стадии происходило воздействие флюидов на окружающие породы и

формирование гидротермальной системы, участвующей в отложении родонит-родохрозитовой продуктивной ассоциации. Таким образом, одна и та же флюидная система могла неоднократно взаимодействовать с окружающими и вмещающими породами структуры Дукатского рудного поля при разных условиях и на разных уровнях. Поэтапное развитие рудообразующей флюидной системы согласуется и с отмечаемыми эпизодами реювениации рудных тел Дукатского рудного поля. Вероятность подтока вод метеорного происхождения на позднем этапе развития гидротермальной системы нельзя исключить, однако для прояснения роли и источников водного компонента рудообразующей флюидной системы требуются дальнейшие исследования.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы глубоко признательны В.В.Аристову и В.А.Коваленкеру за конструктивное обсуждение результатов данной работы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема НИР № 0136-2014-0006).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аристов В.В.* Условия локализации золото-серебряных месторождений Дукатского рудного района: Охотско-Чукотский вулканогенный пояс. Автореф. канд. ... геол.-мин. наук. Москва, 1999.
- Банникова Л.А.* Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. М.: Наука, 1990. С. 207.
- Банникова Л.А., Барсуков В.Л., Галимов Э.М., Козеренко С.В.* Изотопный состав гидротермальных карбонатов как индикатор условий рудоотложения // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 193–196.
- Берман Ю.С., Прокофьев В.Ю., Козеренко С.В., Елисеева Н.А., Колпакова Н.Н.* Реювенация золото-серебряного оруденения вулканогенного месторождения Дукат (по результатам исследования флюидных включений) // Геохимия. 1993. № 4. С. 539–548.
- Гамянин Г.Н., Алтатов В.В., Аникина Е.Ю., Бортников Н.С.* Месторождение Прогноз // Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых. Т. 3. Стратегические виды рудного сырья Востока России. Москва. ИГЕМ РАН. 2006. Книга 1. С. 427–459.
- Геодинамика, магматизм, металлогения Востока России: в 2 кн. Под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006.
- Дубинина Е.О., Баскина В.А., Авдеенко А.С.* Природа рудообразующих растворов Дальнегорского месторождения: изотопные и геохимические параметры измененных вмещающих пород. Геология руд. месторождений. 2011. Т. 53. № 1. С. 65–82.



- Дубинина Е.О., Чугаев А.В., Иконникова Т.А., Авдеев А.С., Якушев А.И. Источники вещества и флюидный режим формирования кварц-карбонатных жил на месторождении золота Сухой Лог, Байкало-Патомское нагорье // Петрология. 2014. Т. 22. № 4. С. 1–32.
- Захаров М.Н., Кравцова Р.Г., Павлова Л.А. Геохимия пород вулканоплутонических ассоциаций Дукацкого золото-серебряного месторождения // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 10. С. 928–939.
- Константинов М.М., Наталенко В.Е., Калинин А.И. и др. Золото-серебряное месторождение Дукач. М.: Недра, 1998.
- Константинов М.М., Косовец Т.Н., Кряжев С.Г. и др. Строение и развитие золотоносных рудообразующих систем. М.: ЦНИГРИ, 2002. 192 с.
- Кравцова Р.Г., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Прокофьев В.Ю. Условия формирования золото-серебряных месторождений Северного Приохотья, Россия // Геология руд. месторождений. 2003. Т. 45. № 5. С. 452–473.
- Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья. Новосибирск: Академическое издательство “ГЕО”, 2010.
- Кузнецов В.М., Ливач А.Э. Строение и металлогеническое районирование Балыгычано-Сугойского прогиба // Проблемы металлогении рудных районов Северо-Востока России. Магадан. Дальневосточное отделение РАН. Северо-восточный комплексный научно-исследовательский институт, 2005. С. 156–176.
- Петров О.В., Михайлов Б.К., Шевченко С.С. и др. Изотопно-геохимические исследования уникального золото-серебряного месторождения Дукач как ключ к пониманию процессов вулканогенного рудообразования // Региональная геология и металлогения. № 27. 2006. С. 60–76.
- Савва Н.Е., Кравцов В.С., Алексеев В.Ю. Месторождение Дукач // Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых. 2006. Т. 3. Книга 1. С. 385–421.
- Сидоров А.А., Константинов М.М., Еремин Р.А. и др. Серебро (геология, минералогия, генезис: закономерности размещения месторождений). М.: Наука, 1989.
- Сидоров А.В., Филимонова Л.Г., Волков А.В., Трубкин Н.В., Чугаев А.В. Эволюционно-историческая модель Дукацкого серебряного гиганта // ДАН. 2012. Т. 444. № 5. С. 523–528.
- Стружков С.Ф., Константинов М.М. Металлогения золота и серебра Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. М.: Научный мир, 2005.
- Стружков С.Ф., Константинов М.М., Аристов В.В. и др. Новые данные по геологии и абсолютному возрасту месторождений золота и серебра Омсукчанского отрезка Охотско-Чукотского пояса // Колыма. 1994. № 9/10. С. 2–16.
- Тюкова Е.Э., Ворошин С.В. Изотопный состав серы в сульфидах из руд и вмещающих пород Верхне-Колымского региона (Магаданская область) // Тихоокеанская геология. 2008. Т. 27. № 1. С. 29–43.
- Филимонова Л.Г., Трубкин Н.В., Чугаев А.В. Минеральные типы зон гидротермальных изменений Дукацкого рудного поля и их соотношения с лейкогранитами и эпитеpmальными золото-серебряными рудами (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. 2014. Т. 454. № 3. С. 195–214.
- Филимонова Л.Г. Микроксенолиты коровых эклогитов в кислых вулканитах северо-западной части Тихоокеанского пояса // Петрология. 1994. Т. 2. № 5. С. 532–539.
- Филимонова Л.Г., Чугаев А.В. О хронологии флюидно-гидротермальной и магматической деятельности в Дукацком рудном золото-серебряном рудном поле // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 6. С. 557–567.
- Филимонова Л.Г., Трубкин Н.В., Чугаев А.В. Рассеянная минерализация гранитоидов Дукацкого рудного поля: источники и соотношения с эпитеpmальными золото-серебряными и серебро-полиметаллическими рудами (Северо-восток, Россия) // Геология руд. месторождений. 2012. Т. 454. № 2. С. 119–144.
- Чернышев И.В., Филимонова Л.Г., Чугаев А.В. и др. Источники рудного вещества Au-Ag месторождения Дукач (Северо-восток России) по результатам изучения изотопного состава Pb, Sr и Nd // Геология руд. месторождений. 2005. № 5. С. 360–375.
- Algeo T.J., Luo G.M., Song H.Y., Lyons T.W., Canfield D.E. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations // Biogeosciences. 2015. № 12. P. 2131–2151.
- Blake R.E., Surkov A.V., Böttcher M.E., Ferdelman T.G., and Jørgensen B.B. 2006. Oxygen isotope composition of dissolved sulfate in deep-sea sediments: eastern equatorial Pacific Ocean // Jørgensen B.B., D’Hondt S.L. and Miller D.J. (Eds.), Proc. ODP, Sci. Results. 2006. № 201. P. 1–23.
- Bottinga Y. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor // Geochim. Cosmochim. Acta. 1969. № 33. P. 49–64.
- Canfield D.E., Farquhar J. Animal evolution, bioturbation and the sulfate concentration of the oceans // PNAS. 2009. № 106. P. 8123–8127.
- Chacko T., Deines P. Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. № 72. P. 3642–3660.
- Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N. and Goldsmith J.R. Oxygen and carbon isotope fractionations between CO<sub>2</sub> and calcite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. № 55. P. 2867–2882.
- Ohmoto H. and Lasaga A.C. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. № 46. P. 1727–1745.



- Ohmoto H. and Rye R.O.* Isotope of sulfur and carbon, in Barnes // H. L. Ed., *Geochemistry of Hydrothermal deposits*, John Wiley & Sons. 1979. P. 509–567.
- Ohmoto H.* Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits // *Economic Geology*. 1972. № 67. Vol. 5. P. 551–578. DOI: <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.67.5.551>
- Rye R.O.* A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems // *Chemical Geology*. 2005. № 215. P. 5–36.
- Sakai H.* Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes // *Geochemical Journal* 1968. № 2. P. 29–49.
- Scheele N., Hoefs J.* Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO<sub>2</sub>: An experimental study // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1992. № 112. P. 35–45.
- Shanks W.C.I.I.I., Bischoff J.L., Rosenbauer R.J.* Seawater sulfate reduction and sulfur isotope fractionation in basaltic systems: interaction of seawater with fayalite and magnetite at 200–350 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1981. № 45. P. 1977–1995.
- Sturm M., Lojen S., Markic M., Pezdic J.* Speciation and Isotopic Composition of Sulphur in Low-rank Coals from Four Slovenian Coal Seams // *Acta Chim. Slov.* 2009. № 56. P. 989–996.
- Taylor Jr.H.P., Frechen J., Degens E.T.* Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1967. № 31. P. 407–430.
- Whitney D.L., Evans B.W.* Abbreviations for names of rock-forming minerals // *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 185–187.
- Zhao Z.F., and Zheng Y.F.* Calculation of oxygen isotope fractionation in magmatic rocks // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 193. P. 59–80.

## ISOTOPIC ( $\delta^{34}\text{S}$ , $\delta^{13}\text{C}$ , $\delta^{18}\text{O}$ ) PROPERTIES OF THE DISSEMINATED MINERALIZATION OF PLUTONIC ROCKS IN THE DUKAT ORE FIELD (NORTHEAST OF RUSSIA)

E. O. Dubinina<sup>1,\*</sup>, L. G. Filimonova<sup>1</sup>, S. A. Kossova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of the Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences  
Staromonetnyy alley, 35, Moscow, 119017, Russia*

\*E-mail: [elenadelta@gmail.com](mailto:elenadelta@gmail.com)

Received: 26.06.2017

Accepted: 06.06.2018

The variations in the  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , and  $\delta^{18}\text{O}$  values of the disseminated sulfides and carbonate phase, which occurred in trace amounts in the plutonic rocks controlling the position of the unique Dukat Au-Ag field (Northeast of Russia), were examined. These properties were compared with similar isotopic parameters of the ore associations in the field. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfides and jarosite obtained from plutonic rocks were in a relatively narrow range (from  $-3.4$  to  $+3.6\text{‰}$ ) when compared with the range of variation of the  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfides obtained from the ore bodies (from  $4.5$  to  $+2.0\text{‰}$ ). Pyrite sulfur obtained from the early mineralization of K-Na-leucogranite and pyrite obtained from the ore bodies were observed to have the same source. Pyrite formed during the later magmatic stages is characterized by a small amount of lighting based on the sulfur isotopic signature. The carbonate phases of the plutonic ore in the Dukat ore field are characterized by the  $\delta^{13}\text{C}$  values (from  $12.8$  to  $8.8\text{‰}$ ). The carbonates are split into groups according to the oxygen isotopic signature: carbonate balanced with the rock silicate matrix at high temperatures and carbonate with abnormally low  $\delta^{18}\text{O}$  values (from  $-0.8$  to  $+0.9\text{‰}$ ). The obtained data can be described using the model that assumes that the formation of the isotopic parameters of sulfide sulfur and carbonate carbon occurs during the process of sulfate recovery using organic carbon oxidation (TSR). Further, the calculations revealed that the observed  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  values in the rocks and ore associations in the Dukat field can be obtained during the abiogenic recovery of marine sulfate in a temperature range of  $300\text{ °C}$ – $450\text{ °C}$ . The comparison of the isotopic parameters of the rock carbonate with those of the ore association carbonate demonstrated that the surrounding/base rocks and fluid that separated during the cooling of the K-Na-leucogranite intrusion bodies, which resulted in a loss of approximately  $80\%$  CO<sub>2</sub>, could serve as the source of the carbonates of the ore bodies.

**Keywords:** Dukat field, isotopes of sulfur, carbon, oxygen, fractionation, sulfate recovery, organic carbon oxidation