УДК 551.24.072:004.9

Sb-As МЕСТОРОЖДЕНИЕ ЛОЖАН (РЕСПУБЛИКА СЕВЕРНАЯ МАКЕДОНИЯ): ТИПЫ РУД, УСЛОВИЯ ИХ ЗАЛЕГАНИЯ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

© 2023 г. Т. Серафимовский^{*a*}, А. В. Волков^{*b*, *}, Т. Джорджевич^{*c*}, Г. Тасев^{*a*}, Д. Серафимовский^{*a*}, К. Ю. Мурашов^{*b*}, Л. Георгиев^{*a*}

^аУниверситет "Гоце Делчева", Штип, Респ. Северная Македония ^bИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^сИнститут минералогии и кристаллографии, Венский университет, Альтанстр, 14, Вена, 1090 Австрия *E-mail: tma2105@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г. После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

В данной статье рассматриваются результаты комплексных исследований Sb-As руд месторождения Ложан, расположенного на северо-востоке Республики Северная Македония (PCM), недалеко от границы с Сербией. На месторождении выделены 5 типов Sb-As руд: брекчированные реальгараурипигментовые руды, реальгаровые брекчии, брекчированные антимонитовые руды, массивные, почти мономинеральные реальгаровые руды, а также реальгар-антимонитовые гнездовидные руды. Руды характеризуются не только необычным парагенезисом минералов никеля, мышьяка и сурьмы, но и очень тесным срастанием антимонита, реальгара и колломорфного кварца. Широкий спектр элементов в рудах (As, Sb, Cr, Ti, Mn, Ni, Mo, Co, Ag, Tl, U и др.), по-видимому, обусловлен совмещением в рудах минерализации нескольких разновременных парагенезисов. По результатам термометрических исследований флюидных включений в кварце $T_{\rm гом}$ варьируют от 180°C до 220°C (среднее значение – 201°C). Исследования изотопного состава серы в антимоните и реальгаре показали достаточно узкие интервалы значений δ^{34} S от –5.19 до –0.26‰ и от –4.80 до 1.92 соответственно, что свидетельствует об эндогенном источнике серы. Полученные результаты позволяют отнести месторождение Ложан к эпитермальному классу.

Ключевые слова: Республика Северная Македония, Вардарская зона, месторождение Ложан, серпентиниты, сурьма, мышьяк, текстуры руд, геохимия, флюидные включения, изотопия серы **DOI:** 10.31857/S0016777023040056, **EDN:** WJLQIB

введение

Месторождение Ложан расположено на северовостоке РСМ в нескольких км от границы с Республикой Сербия, примерно в 10 км к северозападу от г. Куманово и в 40 км к северу от г. Скопье (фиг. 1). Рудные жилы, содержащие Sb и As вместе с Ni, Со и U, были обнаружены во время разработки месторождения хрома. Месторождение Ложан мелкое по запасам хрома и среднее – по запасам сурьмы. В его пределах было добыто около 300 тыс. т хромовой руды со средним содержанием 30% Cr₂O₃ (Schumacher, 1954) и примерно такое же количество Sb-As руды с содержанием 2.5-4% Sb и 5–7.3% As, годовая добыча составляла от 11 000 до 15 000 т руды (Antonovic, 1965).

Рудник Ложан действовал с 1923 по 1979 г. На первом этапе (до 1953 г.) добывался хромит-содержащий, окремненный серпентинит (SchumSb-As жилы. Геологические исследования месторождения Ложан начались в первой половине XX века (Hiessleitner, 1931, 1934, 1951; Schumacher, 1954) и в основном были сосредоточены на хромовых рудах. Позже внимание исследователей привлекла Sb-As жильная минерализации (Jankovic, 1960; Radusinovic, 1966). Несколько более поздних статей были посвящены минералам платиновой группы, обнаруженным в хромитовой руде (Grafenauer, 1977; Augé et al., 2017). Результаты геохимических исследований на площади месторождения представлены в статье (Mudrinic, 1978). Результаты металлогенических исследований в районе месторождения Ложан приведены в монографии (Serafimovski, 1993). Экологическим аспектам посвящен ряд недавних публикаций

acher, 1954), а начиная с 1954 года отрабатывались



Фиг. 1. Позиция месторождения Ложан в Вардарской зоне. При составлении использована карта из статьи (Boev, Jankovic, 1996). 1 – потенциальные рудные районы; 2 – третичные вулканические породы; 3 – Fe-Ni-Cr месторождение; 4 – Cu-Au месторождение; 5 – Cu месторождение; 6 – населенный пункт; 7 – перспективные рудные месторождения; 8 – Козуфская вулканическая зона; 9 – региональные линеаменты. *Сокращения:* N – неогеновые и палеогеновые осадочные толщи; а, q – вулканиты (третичные); С – меловые осадочные толщи; Gr – гранитоиды (юрские); Рz – палеозойские метаморфические породы; G – гнейсы (докембрий); юрские офиолиты: v, ββ – габбро-диабазы, O – дуниты и/или гарцбургиты, P – подушечные лавы и связанные с ними осадки.

(Alderton et al., 2014; Tasev et al., 2017; Djordjevic et al., 2019 и др.).

В настоящей статье авторы актуализировали геологическую характеристику района и самого месторождения Ложан. Впервые здесь приведены и обсуждены результаты изучения геохимических особенностей Sb-As руд. Выводы об условиях образования Sb-As минерализации сделаны на основе исследований флюидных включений в жильном кварце. Для оценки источников рудного вещества изучен изотопный состав серы основных сульфидных минералов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коллекция представительных образцов Sb-As руд месторождения Ложан была отобрана из поверхностных обнажений, керна буровых скважин и разведочных траншей. Из образцов были изготовлены многочисленные аншлифы, которые были изучены на поляризационном оптическом микроскопе Zeiss Axiolab Pol в режиме отраженного света (увеличение в диапазоне от ×50 до ×640).

Партия из 12 образцов, предназначенная для анализа ICP-AES, была обработана в соответствии с международными стандартами ISO 14869-1:2001.

На атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (Varian 715-ES) в аналитической лаборатории университета "Гоце Делчева", Штип, РСМ выполнен анализ образцов на 33 элемента. Пробы из рудных концентратов, флотационных хвостов и рудовмещающих серпентинитов были проанализированы методом ICP-MS на 59 элементов, на приборе ICP-ES/MS (AQ200) в лаборатории "Bureau Veritas Minerals (BVM)", Ванкувер, Британская Колумбия, Канада.

Детальные микротермометрические исследования флюидных включений в двухсторонне отполированных пластинах жильного кварца были проведены на кафедре минералогии, петрологии и экономической геологии Университета Аристотеля (Салоники, Греция), с использованием измерительного комплекса, состоящего из камеры LINKAM TГОММ-600/TMS 90 (Англия), соединенной с микроскопом Leitz LUX-POL, под руководством профессора доктора Василиоса Мелфоса.

Для получения значений δ^{34} S мономинеральные образцы антимонита и реальгара были измельчены до 200 меш с использованием агатовой ступки. Анализ изотопов серы выполнен в лаборатории "ACME" департамента геологических наук, Королевского университета г. Кингстон, Онтарио, Канада. Результаты представлены в виде значений δ^{34} S, которые были рассчитаны путем нормирования отношений 34 S/ 32 S в образцах к таковому в международном стандарте Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT). Значения δ^{34} S указаны в единицах (‰) и воспроизводимы до ±0.2‰.

ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Офиолитовый комплекс пород, вмещающий месторождение Ложан, расположен в восточной части Вардарской зоны на границе с Сербско-Македонский массивом (фиг. 1) и прослежен по простиранию на 11 км при ширине от 1 до 4 км. Комплекс представлен тремя сериями: (1) основной мантийной серией, в которой преобладает гарцбургит, в меньших объемах присутствует дунит, местами отмечаются прерывистые тела и жилы пироксенита, перекрываемые породами кумулятивной серии (2), включающей дунит, за которым следуют лерцолит, пироксенит и габбро и (3) самой верхней — вулканогенно-осадочной серией. Отличительная особенность этого комплекса – интрудированность многочисленными мелкими третичными телами гранитоидов и дацитовых андезитов.

В районе месторождения Ложан ультраосновые породы юрского офиолитового комплекса Вардарской зоны сильно метаморфизованы и представлены серепентинитами и окремненными серпентинитами (фиг. 2). В геологическом строении этого района также принимают участие юрские известняки, верхнемеловой флиш, третичные риолиты и черные апотуфовые глины, а также неогеновые глинистые отложения.

Хромитовую минерализацию месторождения Ложан в виде мелких карандашеобразных тел вмещают серпентиниты, образовавшиеся по породам гарцбургитовой серии. Sb-As минерализацию вмещают, главным образом, окремненные серпентиниты на контакте с риолитами, кроме того, она локально развита в залежах хромитов. Антимонит-реальгаровые жилы вытянуты (более 400 м) вдоль контакта между линзовидным телом риолитов и серпентинитом и частично продолжаются в серпентините (фиг. 2, 3).

Кроме того, известны небольшие залежи антимонита со следами реальгара непосредственно в двух линзах окремненных серпентинитов на удалении в 100 и 400 м от контакта с риолитами (фиг. 2, 3).

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ Sb-As РУДНЫХ ТЕЛ

Морфологические особенности Sb-As рудных тел месторождения Ложан обусловлены литологическими особенностями и тектонической проработкой вмещающих пород. На контакте риолитов и серпентинитов формируются сложные жильные тела (фиг. 46, в), в то время как в серпентините они более простые (фиг. 4а). Определенное морфологическое сходство рудных образований с перьеобразными трещинами, наблюдается в штольнях 14 и 22/1 на уровне 480 м (фиг. 4б). В риолитах Sb-As минерализация образует штокверк из сантиметровых жил, примерно ортогональных друг другу (фиг. 4в).

На удалении от контакта риолитов и серпентинитов Sb-As жилы разрываются и деформируются (фиг. 4 б, в). Здесь Sb-As минерализация представлена серией прожилков и налетов по трещинам. Местами жилы изгибаются и меняют направление простирания (штольни 3, 4, 6 на горизонте 480 м). Такие изгибы связаны с пересечением жилами зоны крупного меридионального разлома. Недалеко от этой зоны разлома находятся "корни" основных рудных тел месторождения. Далее к северо-западу уже в пределах окремненных тел в серпентинитах (фиг. 2–4) известны три отдельных Sb-As жилы, простые по структуре, частично деформированные, с крутым углом падения.

ТЕКСТУРЫ РУД

Большая часть Sb-As руд на месторождении Ложан представляет собой минерализованные окремненные брекчии (фиг. 5а, б), характерные как для зоны дробления на контакте между риолитами и серпентинитами, так и для самих риолитов, которые также подвергались катаклазу и



Фиг. 2. Геологическая карта района месторождения Ложан, основа по (Tasev et al., 2018), модифицирована. 1 – делювиальные современные и неогеновые глинистые отложения (Ng); 2 – юрские (J) окремненные серпентиниты; 3 – верхнемеловой (K₂) флиш; 4 – третичные (Try) риолиты; 5 – верхнеюрские (J₃) массивные известняки; 6 – юрские (J) черные сланцы и песчаники; 7 – юрские габбро, диориты; 8 – юрские (J) серпентиниты и перидотиты; 9 – Sb-As минерализация на контакте серпентинитов и риолитов; 10 – сбросы; 11 – надвиги; 12 – линии геологических разрезов.



Фиг. 3. Геологические разрезы вкрест простирания Sb-As рудных тел месторождения Ложан. Линии разрезов см. на фиг. 2. 1 – Sb-As рудное тело; 2 – риолиты; 3 – серпентиниты и перидотиты; 4 – брекчированные серпентиниты; 5 – разлом; 6 – геологические границы; 7 – штольни; 8 – буровая скважина; sh – шахта.

окремнению. Местами в цементе брекчий отмечается вкрапленная антимонитовая и пиритовая минерализация. Показательный пример — типичные антимонитовые брекчии с кремнеземным цементом (штольня 16), а также антимонитовые брекчии с ни-



Фиг. 4. Морфологические особенности Sb-As минерализации месторождения Ложан (в плане): а – реальгар-антимонитовая жила в измененном серпентините, месторождение Ложан, горизонт 461 м; б – "перистое" распределение Sb-As минерализации на контакте между риолитом и серпентинитом; в – минерализация в риолите, в 51 м от контакта с серпентинитом. 1 – реальгар; 2 – антимонит; 3 – граница тела серпентинитов; 4 – серпентинит; 5 – риолит.

кельсодержащим пиритом в цементе (фиг. 5а, б). Преимущественно реальгаровые брекчии встречаются на горизонте 453 м (штольня 19) ниже реальгар-антимонитовой жилы — проявление своеобразной зональности (фиг. 5в, г). Кроме того, на месторождении Ложан известна бедная антимонитовая минерализация в кремнистых брекчиях (фиг. 53).

Массивные руды месторождения Ложан сложены реальгаром, реальгар-аурипигментом, иногда землистым реальгаром (фиг. 5г, д). В некоторых местах эти руды пересечены более поздними перистыми прожилками антимонита 2/3-го поколения, что характерно для зон разломов, где реальгаровые тела катаклазированы, минерализованы более поздним антимонитом и окремнены. Наиболее характерны для месторождения Ложан руды жильного типа (фиг. 5е), которые часто окремнены и похожи на гнездообразные линзы, сложенные почти чистым антимонитом (фиг. 5и).

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД

Sb-As минерализация месторождения Ложан изучалась с начала 20 века (Hiessleitner, 1931, 1934, 1951; Schumacher, 1954; Antonović, 1955, 1965; Deleon, 1959). Данные о минеральном составе руд можно найти в работах (Antonovic, 1965; Mudrinic, 1978; Serafimovski, 1990 и др.). Достаточно подробные сведения о составе руд месторождения Ложан были опубликованы в недавних работах (Auge et al., 2017; Kolitsch et al., 2018; Djordjevic et al., 2018). Поэтому в данном разделе мы ограни-

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 65 № 4

чились кратким обобщением и фотографиями типичных рудных минералов (фиг. 6).

Всего на месторождении Ложан выявлено 45 минералов, часть которых относится к породообразующим (клинохлор, шпинель, уваровит и др.), другая к акцессорным (циркон, монацит, брусит, рутил и др.); есть вторичные минералы (ромеит, аннабергит, коффинит, лимонит, гипс, герцинит, каолинит и др.). К главным рудным минералам относятся реальгар и антимонит, в ассоциации с которыми в рудах встречаются галенит, пирит, халькопирит, арсенопирит, маухерит, скородит и др. Схема последовательности минералообразования показана на фиг. 7.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РУД

Результаты анализа микроэлементов в рудах, рудных концентратах и хвостах обогащения месторождения Ложан представлены в табл. 1, 2 и на фиг. 8, на котором они нормированы по отношению к средним значениям для верхней коры и верхней мантии (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Из табл. 1 видно, что большинство рудных проб, взятых из обнажений, разведочных штолен и буровых скважин месторождения, демонстрируют высокие концентрации As, Sb, Cr, Ni, повышенные концентрации Mn, Ti, Tl, Mo, Zn, V, U. Как следует из фиг. 8, руды характеризуются обогащением широким спектром элементов, по сравнению со средними значениями для верхней коры (Тейлор, Мак-Леннан, 1988).

2023



Фит. 5. Текстуры Sb-As руд месторождения Ложан. а – Брекчиевые реальгар-аурипигментовые руды в зоне дробления серпентинитов; б – брекчиевые реальгаровые руды с антимонитовой матрицей; в – реальгаровая минерализация в брекчированном и окремненном серпентините; г – конгломератовидные окремненные риолиты, минерализованные поздним реальгаром; д – типичная землистая массивная реальгаровая минерализация; е – типичная реальгар-антимонитовая минерализация в окремненных гнездовидно-линзовидных рудных жилах; ж – массивная реальгар-аурипигментовая минерализация в измененных риолитах, пересеченная поздними антимонитовыми прожилками; з – антимонитовая минерализации в окремненной брекчии; и – линзовидно-гнездовидная первичная антимонитовая минерализация в окремненной брекчии; и – линзовидно-гнездовидная первичная антимонитовая минерализация в окремненной брекчии; и – линзовидно-гнездовидная первичная антимонитовая минерализация в окремненной брекчии; и – линзовидно-гнездовидная первичная антимонитовая минерализация в окремненных риолитах.

Коэффициенты обогащения варьируют от нескольких (Bi, Co, Cd, Ag, W, Cu, Pb, Zn, Tl, U) до десятков (Cr, Ni, Se, Mo, Re,), сотен (As), тысяч раз (Sb) (табл. 1, фиг. 8г, д), что, вероятно, свидетельствует о геохимическом сродстве ряда микроэлементов и их синхронном участии в рудообразовании. Такой широкий спектр обогащения элементов, возможно, обусловлен совмещением в рудах минерализации нескольких разновременных парагенезисов (см. выше). Обращает на себя внимание, что в рудных концентратах (табл. 2, фиг. 8б) коэффициенты обогащения не превышают таковые в рудных образцах и даже ниже их. Вместе с тем коэффициенты обогащения в отвальных хвостах (фиг. 8а) сопоставимы с таковыми в рудных образцах (фиг. 8д) и концентратах (фиг. 8б), что свидетельствует о высоких потерях (около 50%) части полезных компонентов при обогащении. Спектр обогащения микроэлементами околорудных вмещающих пород (фиг. 8в) не менее широкий, чем руд, хвостов и концентратов (фиг. 8а, б, д), однако коэффициенты обогащения ниже на порядок и более.

Состав РЗЭ рудных концентратов, флотационных хвостов и вмещающих пород месторождения Ложан приведен в табл. 2, спектры РЗЭ, нормированных на хондрит, показаны на фиг. 8е. Аномально низкие содержания ΣREE (от 3.3 до 10.9 г/т) характерны для рудных концентратов месторождения Ложан. Пониженные содержания ΣREE (от 27.36 до 80.55 г/т) установлены для флотационных хвостов и наиболее высокие содержания (111.03) отмечаются в серпентинитах (см. табл. 2).

Таким образом, данные табл. 2 и фиг. 8е показывают, что в изученных рудах и вмещающих их серпентенитах преобладают легкие РЗЭ. Нормированные на хондрит РЗЭ серпентинитов образу-



Фиг. 6. Основные минералы руд месторождения Ложан. а – Листовидные реликтовые агрегаты тонко-призматического антимонита с характерной структурой конского хвоста в реальгаре; б – типичные прерывистые прожилки антимонита, соседствующие с зернами пирита; в – типичная антимонитовая жилка, листовидная, внутри массивного реальгара антимонит частично "разъеден" в процессе гипергенеза; г – прожилок гипидиоморфного пирита, корродированного аллотриоморфным реальгаром.

2023

ют слабо наклонный близхондритовый спектр с небольшим европиевым минимумом (см. фиг. 8е).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Только в трех образцах кварца (фиг. 9) из эпитермальных жил месторождения Ложан удалось обнаружить пригодные для микротермометрических исследований флюидные включения. Образец LOJ/1 отобран из полосчатой жилы, состоящей из колломорфного микрозернистого и крупнозернистого кварца в чередующихся полосах, содержащих реальгар (фиг. 9а). Образцы LOJ/2 и LOJ/3 были изготовлены из бледно-зеленого кварца (фиг. 96, в).

Образцы содержат ограниченное число флюидных включений очень мелких размеров (<9 мкм). Поэтому только термометрия дала результаты (изучено 15 включений), а криометрию сделать не удалось. Микрозернистый кварц из образца LOJ/1 полностью свободен от флюидных включений (фиг. 9а).

В полосах крупнозернистого кварца было обнаружено несколько включений (фиг. 10б). Включения либо очень малы по размеру, либо демонстрируют изменения после захвата и являют-

Минералы I II III II III III III III IV V VI VII VII IX Клинохлор	Этапы	Метамор- фический	Маги	матиче	еский	Гидротермальный/эпитермальный								Окисли- тельный	Выветри- вания	
Клинохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Хромит Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Шпинель Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Коннохлор Магнетит Коннохлор	Минералы		Ι	II	III	Ι	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX		
Хромит	Клинохлор															
Шпинель	Хромит															
Уваровит	Шпинель															
Магнетит МПГ МПГ МП Лаурит МП МП МП МП Маурит Маурит МП МП МП МП Маурит Маррит Маррит Маррит Маррит Маррит	Уваровит															
МПГ Лаурит	Магнетит															
Лаурит	ΜΠΓ															
Мg-хромит	Лаурит															
Пентландит	Mg-хромит															
Герсдофит	Пентландит															
Ромеит	Герсдофит															
Аннабергит	Ромеит															
Линнеит	Аннабергит															
Миллерит	Линнеит															
Сфалерит Сфалерит Сонстрит Сонстрит <t< td=""><td>Миллерит</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></t<>	Миллерит															
Халькопирит Сонстрикт Сонстрикт <	Сфалерит															
Арсенопирит	Халькопирит															
Пирит Пирит Пирит Пиротин Пиротин <t< td=""><td>Арсенопирит</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td>_</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></t<>	Арсенопирит					_										
Васит	Пирит					-										
Пирротин	Ваесит															
Циркон	Пирротин															
Монацит Монацит Паленит	Циркон															
Галенит Паленит	Монацит															
Маушерит Маушерит Польной Польной <td>Галенит</td> <td></td>	Галенит															
Кальцит	Маушерит															
Антимонит	Кальнит															
Реальгар	Антимонит															
Барит	Реальгар															
Аурипгмент Скородит Скородит Скородит Сидерит	Барит															
УГ Скородит Скородит Сидерит	Аурипгмент															
Сидерит <	Скородит															
Уранинит	Сидерит															
Коффинит Софинит	Уранинит															
Лимонит	Коффинит															
Гипс	Лимонит															
	Гипс															
	Брусит															
Эпилот	Эпилот															
Герцинит	Герцинит															
Каолинит	Каолинит															
Магнезит	Магнезит															
Рутил	Рутил															
	A															
Тальк	АЛЮМИНИТ Тальк															

Фиг. 7. Схема последовательности минералообразования на месторождении Ложан. МПГ – минералы платиновой группы.

Элементи	Пробы												
Г/Т	LO1 EX48	LO1A EX48	LO2 EX48	LO2A EX48	LO3- Ant.	LO3A- Ant.	LO4	LO4A 22	LO5	LO5A	LO6 EX18	LO6A EX18	
Ag	<0.5	1.2	0.8	1.01	1.15	< 0.5	0.75	0.7	< 0.5	1.8	< 0.5	0.85	
Al %	0.24	0.27	1.12	0.1	0.31	0.65	0.3	0.6	2.76	0.3	5.6	0.11	
As %	4.90	5.10	1.45	6.39	0.64	5.35	0.95	0.59	0.22	6.92	0.80	4.92	
Ba	<10	10	10	10	10	<10	<10	<10	10	10	10	<10	
Be	0.85	1.12	0.8	0.7	<0.5	1.95	2	1.5	1.7	1.2	< 0.5	0.6	
Bi	1.2	1.56	1.13	1.85	2.7	0.95	1.8	2.3	2.15	0.98	1.56	2.2	
Ca %	2.9	0.51	3.22	2.67	0.35	0.16	0.15	0.06	0.04	0.05	2.46	0.86	
Cd	1.14	0.95	<0.5	1.53	1.2	0.88	1.35	1.12	0.65	<0.5	1.6	0.9	
Co	65	86	32	6	11	53	32	50	41	43	51	50	
Cr	1550	2160	1249	2070	5060	>10000	6040	3630	8950	>10000	1205	5273	
Cu	7	87	4	4	68	6	4	64	75	7	7	7	
Fe %	3.8	4.45	3.64	4.21	6.08	5.31	6.73	5.59	6.33	6.76	3.92	5.55	
Ga	3.2	2.8	1.52	8.6	2.8	4.12	8.5	1.25	2.4	5.8	10.1	1.5	
К %	0.09	0.07	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.06	1.35	
La	8.2	12.1	13.2	6.7	17.1	7.2	9.5	21.1	8.8	11.4	8.2	8.8	
Mg %	18.5	20.3	19.1	12	21.4	15	21.1	6.5	21.1	20.9	13.5	13.35	
Mn	935	865	345	863	794	964	798	463	234	797	943	361	
Mo	98	175	68	105	156	62	75	80	35	130	25	70	
Na %	0.21	0.01	0.01	0.01	0.01	0.2	0.01	0.09	0.01	0.01	0.01	0.02	
Ni	2023	1010	1020	1280	1200	124	53	36	744	465	435	1090	
Р	40	50	<10	50	<10	20	10	<10	30	20	90	50	
Pb	1.2	1.32	1.25	5	2	2	2	2.15	1.85	2	1.5	1.4	
S %	0.21	0.14	0.15	0.44	0.65	0.45	0.12	0.23	0.2	0.19	0.72	0.46	
Sb %	2.32	5.17	1.54	2.99	4.03	1.84	1.49	1.42	0.77	3.75	0.36	1.46	
Sc	17	64	4	5	8	7	5	4	5	77	4	4	
Sr	34	56	8	8	99	6	4	3	3	6	8	47	
Th	2.3	5.16	6.8	8.32	2.15	2.17	1.77	0.5	0.21	0.82	0.32	0.75	
Ti %	< 0.01	0.03	0.02	0.02	< 0.01	0.01	0.01	0.09	0.02	0.02	0.08	0.06	
Tl	58.46	32.88	32.56	18.24	33.95	33.37	132.7	188.2	127.5	44.37	56.3	45.2	
U	19.5	23.9	23.1	4.6	5.3	10.4	10.2	34.9	22.2	10.8	44.2	10.9	
V	54	23	19	17	43	54	36	87	4	34	23	6	
W	3.5	1.9	5.2	2.4	1.55	12.5	15	12.5	50	1.4	80.2	7.8	
Zn	54	76	67	65	32	19	54	20	52	43	23	56	
U/Th	8.48	4.63	3.39	0.55	2.46	4.79	5.76	69.8	105.7	13.2	138.1	14.5	
Co/Ni	0.03	0.08	0.03	0.01	0.01	0.43	0.6	1.38	0.05	0.09	0.01	0.04	

Таблица 1. Содержание основных и сопутствующих элементов в рудах месторождения Ложан

Примечание. Концентрации Al, Mg, Ti, K, Na, S, As, Sb даны в мас. %, концентрации иных элементов даны в г/т.

	Пробы											
Элементы, г/т	Х	восты флотаци	и	серпентиниты	рудные концентраты							
,	LO-1/1	LO-1/2	LO-1/3	LO-1/4	LO-3/1	LO-3/2	LO-3/3					
Ag	0.13	0.11	0.13	0.10	0.12	0.20	0.08					
Al %	1.43	2.77	3.74	4.47	0.25	1.02	0.19					
As	9987	5619.2	3226	1017	25000	35200	24500					
Ba	100	243	348	330	45	51	48					
Be	1	3	2	2	1	1	1					
Bi	0.33	0.31	0.36	0.67	0.17	0.3	0.18					
Ca %	5.02	6.58	6.23	4.87	1.46	2.12	0.99					
Cd	0.29	0.23	0.14	0.27	0.71	0.68	0.47					
Ce	11.36	26.09	33.25	46.43	1.5	4.61	1.89					
Co	109.6	74.9	87.5	56.9	12.1	18.8	54.1					
Cr	3276	2927	1476	3019	131	316	74					
Cs	16.5	17.9	23.7	4.6	7.3	9.2	4.3					
Cu	22.7	42.9	106.8	33.2	3.3	5.6	9.1					
Dy	1.1	2	2.3	2.9	0.2	0.4	0.2					
Er	0.7	1.1	1.5	1.4	0.1	0.3	0.1					
Eu	0.2	0.3	0.5	0.9	0.1	0.1	0.1					
Fe	4.77	3.45	3.06	4.06	1.32	1.75	1.25					
Ga	3.78	7.31	8.74	10.57	0.65	2.5	0.69					
Gd	1.3	2.1	2.6	3.3	0.1	0.4	0.1					
Hf	0.58	1.08	1.83	1.5	0.02	0.02	0.02					
Но	0.3	0.5	0.5	0.6	0.1	0.1	0.1					
In	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02					
К %	0.35	1.1	1.21	1.47	0.07	0.35	0.05					
La	4	11.8	15.2	23.9	0.1	1.6	0.2					
Li	31.2	31.8	35.7	22.9	3.8	7.2	4.1					
Lu	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1					
Mg %	6.39	4.98	4.12	5.71	0.1	0.33	0.13					
Mn	963	949	878	726	10	32	22					
Mo	52.61	19.99	22.79	16.54	171.65	152.86	123.76					
Na %	0.18	0.42	0.55	0.54	0.03	0.14	0.05					
Nb	1.78	4.01	5.32	8.11	0.04	0.04	0.04					
Nd	5	11.8	15.7	19.2	0.4	1.9	0.8					
Ni	1917.8	939.5	1674.8	1125.5	207.2	364.6	914.9					
Р	0.01	0.02	0.03	0.13	0.01	0.01	0.01					
Pb	286.82	55.91	25.64	30.3	1.38	8.24	7.18					
Pr	1.3	3.2	4.1	5.6	0.1	0.5	0.2					
Rb	22.6	60.8	74.1	75.2	4.2	18.8	2.3					
Re	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03					
S %	1.41	0.62	0.68	0.27	10	7.85	10					
Sb	10000	10000	10000	553.69	10000	10000	10000					
Sc	7.6	8.5	7.5	9.7	0.1	0.2	0.3					

Таблица 2. Содержание основных и сопутствующих элементов в рудных концентратах, хвостах обогащения и вмещающих породах (серпентинитах) месторождения Ложан

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 65 № 4 2023

	Пробы											
Элементы, г/т	Х	восты флотаці	ИИ	серпентиниты	рудные концентраты							
1/1	LO-1/1	LO-1/2	LO-1/3	LO-1/4	LO-3/1	LO-3/2	LO-3/3					
Se	1.2	0.6	0.9	1.2	0.4	0.3	0.8					
Sm	1.2	2.6	2.9	4.2	0.2	0.4	0.2					
Sn	1.3	1.7	2.4	1.9	0.6	1.1	0.5					
Sr	129	181	174	90	13	35	18					
Та	0.2	0.4	0.5	0.7	0.1	0.1	0.1					
Tb	0.1	0.3	0.4	0.5	0.1	0.1	0.1					
Te	1.41	1.24	0.97	0.95	0.05	0.05	0.05					
Th	2.6	5.6	7.5	8.8	0.1	0.1	0.1					
Ti	470	1010	1290	1950	10	10	10					
Tl	53.87	31.5	34.38	1.01	177.22	205.78	129.85					
Tm	0.1	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1					
U	21.1	25.3	27.8	4.3	28.8	21	10.6					
V	39	40	40	64	3	10	2					
W	80.2	69.9	64.2	3.4	1.9	4.1	5.5					
Y	7.3	12.1	13.5	15.1	0.8	2.4	1					
Yb	0.6	1	1.2	1.6	0.1	0.3	0.1					
Zn	73.8	52.7	40.6	94.2	16.5	20.6	49.6					
Zr	16.8	39.1	52.3	51.6	0.2	0.2	0.3					
∑REE	27.36	63.19	80.55	111.03	3.30	10.91	4.29					
∑LREE	23.06	55.79	71.65	100.23	2.40	9.11	3.39					
ΣHREE	4.30	7.40	8.90	10.80	0.90	1.80	0.90					
Hf/Sm	0.48	0.41	0.63	0.36	0.10	0.05	0.10					
Nb/La	0.44	0.34	0.35	0.34	0.40	0.02	0.20					
Th/La	0.65	0.47	0.49	0.37	1.00	0.06	0.50					
Y/Ho	24.33	24.20	27.00	25.17	8.00	24.00	10.00					
U/Th	8.11	4.52	3.71	0.49	288.00	210.00	106.00					
Rb/Sr	0.17	0.34	0.43	0.84	0.32	0.54	0.13					
Co/Ni	0.06	0.08	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06					
Te/Se	1.17	2.07	1.08	0.79	0.12	0.17	0.06					
Eu/Eu*	0.74	0.52	0.67	0.82	1.07	0.76	1.07					
Ce/Ce*	1.33	1.09	1.10	0.99	3.34	1.39	3.04					
ΣCe	21.66	52.89	68.25	95.13	2.10	8.61	3.09					
ΣΥ	4.20	7.80	9.20	12.40	0.80	1.50	0.80					
ΣSc	1.50	2.50	3.10	3.50	0.40	0.80	0.40					
Eu/Sm	0.17	0.12	0.17	0.21	0.50	0.25	0.50					

Таблица 2. Окончание

Примечание. Концентрации Al, Mg, Ti, K, Na, S даны в мас. %, концентрации микроэлементов даны в г/т. Анализы ICP-MS выполнены в лаборатории BVM, Ванкувер, Британская Колумбия, Канада. Eu/Eu* = $Eu_N/((Eu_N)1/2)1/2)$; Ce/Ce* = $= Ce_N/((2La_N + Sm_N)/3)$; REE – P3Э; LREE – легкие P3Э; HREE – тяжелые P3Э.

2023

ся пустыми (фиг. 10в, г, и). Образцы LOJ/2 и LOJ/3 идентичны и содержат микронные включения вдоль следов, зон роста зерен кварца, либо залеченные трещины (фиг. 10д, ж). Эти образцы также содержат несколько флюидных включений, которые при нагревании давали ограниченные результаты (фиг. 103, е).

В результате исследований было установлено, что температуры гомогенизации $(T_{\text{гом}})$ включений в кварце Sb-As жил месторождения Ложан



Фиг. 8. Распределение основных микроэлементов (а–д) и РЗЭ (е) в хвостах обогащения (а), концентратах (б), вмещающих породах (в) и эпитермальных рудах, средние значения (г, д) месторождения Ложан, нормированные к среднему для верхней коры (а–г) и верхней мантии (д) (Тейлор, Мак-Леннан, 1988), а РЗЭ (е) нормированы на хондрит (Мс-Donough, Sun, 1995). LO-1/1–LO3/3 – пробы (см. табл. 2), г, д – средние значения по пробам руд (см. табл. 1).

варьируют от 180 до 220°С, в среднем $T_{\text{гом}} = 201$ °С (табл. 3; фиг. 11).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

Пять образцов антимонита и пять образцов реальгара были отобраны для анализа изотопов серы, таким образом, дополняя предыдущие данные (Mudrinic, 1978). Значения δ^{34} S для реальгара составили в среднем -1.61% с диапазоном 6.72%, в то время как для антимонита значения составляли в среднем -1.92% с диапазоном 4.93%. Распределение измеренных нами значений δ^{34} S приведено на фиг. 12.

348



Фиг. 9. Образцы кварца из эпитермальных Sb-As руд месторождения Ложан. а – Колломорфно-полосчатая кварцевая жила с реальгаром (оранжевый); б, в – бледно-зеленый кварц из эпитермальных жил.

Хотя наши значения $\delta^{34}S$ в сульфидах (от -5.19%до +1.19%) в основном отрицательные, они достаточно близки к изотопному составу серы мантийного источника. Это согласуется с предыдущими выводами (Seal, 2006). Относительно недавние исследования показали, что отрицательные значения $\delta^{34}S$ в сульфидах гидротермальных руд — результат удаления H_2S в газовой фазе во время кипения флюида (Hagemann et al., 1994; Chodkiewicz et al., 2009).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главные особенности месторождения Ложан заключаются в следующем: рудная минерализация представлена антимонитом и реальгаром, подчиненным аурипигментом и локализована в виде кварцевых жил и прожилков перьеобразной морфологии, в основном локализованных в контакте между риолитами и серпентинитами.

На месторождении Ложан выделены 5 типов Sb-As руд: брекчированные реальгар-аурипигментовые руды, реальгаровые брекчии, брекчированные антимонитовые руды, массивные, почти мономинеральные реальгаровые руды, а также реальгар-антимонитовые гнездовидные руды. Руды характеризуются не только необычным парагенезисом минералов никеля, мышьяка и сурьмы, но и очень тесным срастанием антимонита, реальгара, колломорфного кварца и кремнезема.

Установлено обогащение руд месторождения Ложан широким спектром микроэлементов (Sb, As, Cr, Ni, Se, Mo, Re, Bi, Co, Cd, Ag, W, Cu, Pb, Zn, Tl, U), по сравнению со средними значениями верхней коры. Такой диапазон спектра, повидимому, обусловлен совмещением в рудах минерализации нескольких разновременных парагенезисов. Повышенные концентрации Ni, Со, Сг в Sb-As рудах месторождения Ложан отчетливо указывают на их мобилизацию из вмещающих ультраосновных пород. Как мы отмечали ранее, спектр обогащения микроэлементами вмещающих серпентинитов (фиг. 8в) не менее широкий, чем руд, хвостов и концентратов (фиг. 8а, б, д), однако коэффициенты обогащения ниже на порядок и более. Вполне вероятно, что вмещающие серпентиниты могли служить источником не только повышенных содержаний Ni. Со, Сг, Тl, но и основных (Sb, As) рудных компонентов.

Легкие РЗЭ при повышении давления переходят в водный флюид, а тяжелые удерживаются в магме, что позволяет считать первые "гидрофильными", а вторые "магмафильными" элементами (Жариков и др. 1999). Данные табл. 2 и фиг. 8е показывают, что в изученных рудах и вмещающих их серпентенитах преобладают "гидро-

Таблица 3. Температуры гомогенизации (T_{гом}) двухфазных жидких включений в кварце (образцы LOJ/2 и LOJ/3)

	LOJ/2 (1)	LOJ/2 (2)	LOJ/2 (3)	LOJ/2 (4)	LOJ/3 (1)	LOJ/3 (2)	LOJ/3 (3)	LOJ/3 (4)	LOJ/2 (5)	Макс.	Мин.	Среднее
$T_{\text{гом}}$	186	201	181	182	211	195	219	217	215	219	181	201

Примечание. (1) – номер включения по порядку.



Фиг. 10. Микрофотографии двусторонне-полированных пластинок кварца из эпитермальных Sb-As жил месторождения в Ложан. а – Колломорфный микрозернистый кварц, свободный от флюидных включений, обр. LOJ/1; б – крупнозернистый кварц, чередующийся с колломорфным кварцем, обр. LOJ/1; в – очень мелкие флюидные включения, в которых трудно обнаружить фазы, обр. LOJ/1; г – флюидные включения, которые модифицированы после захвата и поэтому пустые, обр. LOJ/1; д, ж – микронные включения вдоль следов либо зон роста, либо залеченных трещин, д – обр. LOJ/2, ж – обр. LOJ/3; з, е – двухфазные флюидные включения в кварце, з – обр. LOJ/2, е – двухфазные флюидные включения в кварце, обр. LOJ/3; и – флоидные включения, модифицированные после захвата и поэтому пустые, обр. LOJ/3. Плоскополяризованный свет.

фильные" РЗЭ "цериевой" группы. Графики нормированных на хондрит РЗЭ для серпентинитов образуют слабонаклонный близхондритовый спектр с небольшим европиевым минимумом (см. фиг. 8е).

По небольшому числу замеров температуры гомогенизации ($T_{\text{гом}}$) включений в кварце варьировали от 180 до 220°С, в среднем — 201°С (табл. 3; фиг. 11). Этот температурный диапазон отвечает эпитермальным условиям отложения As- и Sb-сульфидов (Munoz, Shepherd, 1987; Ferrini et al., 2003) и соответствует температурам, установленным для аналогичных месторождений в Греции, Турции и т.д. (Ozgur et al., 1997; Voudouris et al., 2008). Изотопный состав серы в антимоните и реальгаре месторождения Ложан, как и других месторождений Сербо-Македонской металлогенической провинции (фиг. 12б) указывает на ее эндогенное происхождение. Как мы отмечали ранее, образцы месторождения Ложан содержали срастания антимонита, реальгара и пирита, но общее отсутствие сульфатов, вероятно, указывает на относительно низкие значения fO_2 , что согласуется с работой (Ohmoto, 1972), в которой показано, что во флюидах, скорее всего, преобладала H_2S . Многочисленные предыдущие исследования аналогичных месторождений в других регионах мира показали, что H_2S доминировал в рудообразующем флюиде, и

Фиг. 11. Фотография двухфазных флюидных включений в кварце с указанием соответствующей температуры гомогенизации (а), образец LOJ/3 и гистограмма распределение температур гомогенизации (б), образцы LOJ/2 и LOJ/3.

Фиг. 12. Гистограмма изотопного состава серы в сульфидах месторождения Ложан (a) и значения δ^{34} S в месторождениях Сербо-Македонской металлогенической провинции по (Mudrinic, 1978) (6).

температура оказывала незначительное влияние на изотопный состав его серы (Ohmoto, Rye, 1979).

Присутствие барита на более поздних стадиях минерализации месторождения Ложан указывает на определенное увеличение летучести кислорода, что могло способствовать фракционированию изотопов серы с удалением изотопно-легкой серы при кристаллизации сульфата с изотопно-тяжелой серой (Ohmoto, 1972; Mudrinic, 1978; Kesler et al., 1981; Волков и др., 2006; Strmic, Palinkas, 2018).

Эпитермальный характер Sb-As минерализации месторождения Ложан определяется текстурными особенностями руд, температурными условиями минералообразования, пространственным распределением минерализации, а также минералогическими и геохимическими особенностями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают особую благодарность профессору Василиосу Мелфосу из Университета Аристотеля в Салониках, Греция, за помощь в изучении флюидных включений в кварце месторождения Ложан. В то же время мы искренне признательны компании Kaltun Madenjilik DOO, Скопье, которая предоставила нам возможность посетить месторождение Ложан и отобрать необходимую коллекцию образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Статья подготовлена в рамках темы Госзадания ИГЕМ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г. Состав и проис-

2023

хождение флюидов в гидротермальной системе Нежданинского золоторудного месторождения (Саха-Якутия, Россия) // Геология рудн. месторождений. 2007. Т. 49. № 2. С. 99–145.

Волков А.В., Серафимовский Т., Кочнева Н.Т., Томсон И.Н., *Тасев Г.* Au-As-Sb-Tl эпитермальное месторождение Алшар (Южная Македония) // Геология рудн. месторождений. 2006. Т. 48. № 3. С. 205–224.

Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов 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 рудн. месторождений. 2008. Т. 50. № 5. С. 414–444.

Жариков В.А., Горбачев Н.С., Латфутт П., Дохерти В. Распределение редкоземельных элементов и иттрия между флюидом и базальтовым расплавом при давлениях 1–12 кбар (по экспериментальным данным) // Докл. РАН. 1999. Т. 366. № 2. С. 239–241.

Минеев Д.А. Лантаноиды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений. М.: Наука, 1974. 241 с.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.

Alderton D., Serafimovski T., Burns L., Tasev G. Distribution and mobility of arsenic and antimony at mine sites in FYR Macedonia // CarpaTromian J. Earth and Environmental Sciences. 2014. V. 9. № 1. P. 43–56.

Antonovic A. Geology, tectonic structure and genesis of the arsenic-antimony ore deposits in Trome Lojane and Ni-kustak district (Skopska Crna Gora Mts) // Skopje: Geological Institute, 1965. Special Issue № 1.77 p. (in Serbian).

Augé T., Morin G., Bailly L., Serafimovski T. Platinumgroup minerals and the host chromitites in Macedonian ophiolites // European J. Mineralogy. 2017. V. 29. P. 585– 596.

Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium // Chem. Geol. 1991. V. 93. P. 219–230.

Boev B., Jankovic S. Nickel and nickelferous iron deposits of the Vardar Zone (SE Europe) with particular reference to the Rzanovo-Studena Voda ore-bearing series // University St. Cyril and Methodius Skopje, Faculty of Mining and Geology – Stip, 1996. Special Issue № 3. P. 270–278.

Deleon G. Structural characteristics of arsenic-antimony ore from the Lojane mine // Glasnik Prirod. muzeja u Beogradu. 1959. Ser. A. V. 11. P. 109–114. (in Serbian)

Djordjevic T., Kolitsch U., Serafimovski T., Tasev G., Tepe N., Stoger-Pollach M., Hofmann T., Boev B. Mineralogy and weathering of realgar-rich tailings at a former As-Sb-Cr mine at Lojane, North Macedonia // Can. Mineral. 2019. V. 57. P. 1–21.

Ferrini V., Martarelli L., De Vito C., Cina A., Deda T. The Koman dawsonite and realgar-orpiment deposit, Northern Albania: Inferences on processes of formation // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 413–427.

Grafenauer S. Genesis of chromite in Yugoslavian peridotite // Time- and Strata-Bound Ore Deposits (D.D. Klemm & H.-J. Schneider, eds.). Verlag-Berlin – Heidelburg: Springer, 1977. P. 327–351. Hagemann S.G, Gebre-Mariam M, Groves D.I. Surface-water influx in shallow-level Archean lode-gold deposits in Western Australia // Geology. 1994. V. 22. P. 1067–1070.

Hiessleitner G. Geologie mazedonischer Chromeisenlagerstäatten. Berg- und Hüttenmännisches // Jahrbuch der Montanistischen Hochschule in Leoben. 1931. V. 179. P. 47–57 (in German).

Hiessleitner G. Einbruch von Granit und Andesit in Chromerze führenden Serpentin von Lojane, NNW Kumanovo in Südserbie // Zeitschrift für Praktische Geologie. 1934. V. 42. P. 81–88 (in German).

Hiessleitner G. Serpentin- und Chromerz-Geologie der Balkanhalbinsel und eines Teiles von Kleinasien // Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt Sonderband. 1951. V. 1. P. 1-255 (in German).

Hodkiewicz P.F., Groves D.I., Davidson G.J., Weinberg R.F., Hagemann S.G. Influence of structural setting on sulphur isotopes in Archean orogenic gold deposits, Eastern Goldfields Province, Yilgarn, Western Australia // Miner. Depos. 2009. V. 44. P. 129–150.

Jankovic S. General characteristics of the antimony ore deposits of Yugoslavia // Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen. 1960. V. 94. P. 506–538. (in German).

Jones B., Manning D.A.C. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones // Chem. Geol. 1994. V. 111. P. 111–129. *Kesler E.S., Ewing R., Deditius A., Reich M.M., Utsunomiya S., Chryssoulis S.* Role of Arsenian Pyrite in Hydrothermal Ore Deposits: A History and Update // 6th Geological Society of Nevada on Great Basin Evolution and Metallogeny. Reno, USA: Lancaster Penn., DEStech Publ., 2010. P. 233–245.

Kolitsch U., Dordevic T., Tasev G., Serafimovski T., Boev I., Boev B. Supergene mineralogy of the Lojane Sb-As-Cr deposit, Republic of Macedonia: tracing the mobilization of toxic metals // Geologica Macedonica. 2018. V. 32. № 2. P. 95–117.

Kun L., Ruidong Y., Wenyong Ch. Trace element and REE geochemistry of the Zhewang gold deposit, southeastern Guizhou Province, China // Chin. J. Geochem. 2014. V. 33. P. 109–118.

McDonough W.F., Sun S.S. The Composition of the Earth // Chem. Geol. 1995. V. 120. P. 223–253.

Monecke T., Kempe U., Gotze J. Genetic significance of the trace element content in metamorphic and hydrothermal quartz: a reconnaissance study // Earth. Planet. Sci. Lett. 2002. V. 202. P. 709–724.

Mudrinic C. Geochemical features of Sb-As associations wiTromin Trome Serbo-Macedonian metallogenic province // PhD Thesis, Faculty of Mining and Geology. Belgrade. 1978. 129 p. (in Serbian).

Munoz M., Shepherd T.J. Fluid inclusion study of the bournac polymetallic (Sb-As-Pb-Zn-Fe-Cu...) vein deposit (montagne noire, France) // Miner. Depos. 1987. V. 22. P. 11–17.

Ohmoto H., Rye R.O. Isotopes of sulfur and carbon. // Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edn. / Barnes HL (ed). New York: Wiley, 1979. P. 509–567.

Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits // Econ. Geol. 1972. V. 67. P. 551–578.

Oreskes N., Einaudi M.T. Origin of rare-earth element enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu–U–Au–Ag deposit, Roxby Downs, South Australia // Econ. Geol. 1990. V. 85. \mathbb{N} 1. P. 1–28.

Ozgur N., Halbach P., Pekdeger A., Sommer-von Jarmersted C., Sonmez N., Dora, O.O., Ma D.S., Wolf M., Stichler W. Epithermal antimony, mercury and gold deposits in the rift zone of the Küçük Menderes, Western Anatolia, Turkey: preliminary studies // Mineral Deposits, Research and Exploration (Where do they meet?), Proc. 4th Biennial SGA Meeting, Turku, Finland, August, 1997. P. 269–272.

Pamic J., Tomljenovic B., Balen D. Geodynamic and petrogenetic evolution of Alpine ophiolites from the central and NW Dinarides: an overview // Lithos. 2002. V. 65. P. 113–142.

Pokrovski G.S., Zakirov I.V., Roux J., Testemale D., Hazemann J., Bychkov A.Y., Golikova G.V. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500°C: Implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. P. 3453–3480.

Radusinovic D.R. Greigite from the Lojane chromium deposit, Macedonia // Amer. Mineral. 1966. V. 51. P. 209–215.

Robertson A.H.F. Overview of the genesis and emplacement of Mesozoic ophiolites in the Eastern Mediterranean Tethyan region // Lithos 2002. V. 65. P. 1–67.

Saravanan C.S., Mishra B. Uniformity in sulfur isotope composition in the orogenic gold deposits from the Dharwar Craton, Southern India // Miner. Depos. 2009. V. 44. P. 597–605.

Schmid S.M., Bernoulli D., Fugenschuh B., Matenco L., Schefer S., Schuster R., Tischler M., Ustaszewski K. The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units // Swiss J. Geosci. 2008. V. 101. P. 139–183.

Schumacher F. The ore deposits of Yugoslavia and the development of its mining industry // Econ. Geol. 1954. V. 49. P. 451–492.

Seal R.R. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals // Rev. Mineral. Geochem. 2006. V. 61. P. 633–677.

Serafimovski T., Tasev G. Sulfur isotope compositions from different type of deposits in the Buchim-Damjan-Borov

Dol ore district, Eastern Macedonia // 10th Applied Isotope Geochemistry Conference, Hungarian Academy of Sciences, 22–27th September 2013. Budapest, Hungary, 2013. P. 8–13.

Serafimovski T. Structural-metallogenic features of the Lece-Chalkidiki zone: Types of mineral deposit and distribution. Stip: Faculty of Mining, 1993. Special Issue no. 2. 325 p.

Strmic Palinkas S., Hofstra H.A., Percival J.T., Borojevic Sostaric S., Palinkas L., Bermanec V., Pecskay Z., Boev B. Comparison of the Allchar Au-As-Sb-Tl Deposit, Republic of Macedonia, with Carlin-Type Gold Deposits // Chapter 10. Reviews in Economic Geology. 2018. V. 20. P. 335–363.

Tasev G., Serafimovski T., Djordjevic T., Boev B. Soil and groundwater contamination around Trome Lojane As-Sb mine, Republic of Macedonia // 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. 2017. V. 17. P. 809–817.

Tasev G., Serafimovski T., Boev B., Gjorgjiev L. Morphological types of mineralization in the Lojane As-Sb deposit, Republic of Macedonia // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM. 2018. V. 13. P. 601–608.

Tzamos E., Gamaletsos N.P., Grieco G., Bussolesi M., Xenidis A., Zouboulis A., Dimitriadis D., Pontikes Y., Godelitsas A. New Insights into the Mineralogy and Geochemistry of Sb Ores from Greece // Minerals. 2020. V. 10. 236. P. 1–16. https://doi.org/10.3390/min10030236

Voudouris P., Melfos V., Spry P.G., Bonsall T., Tarkian M., Economou-Eliopoulos M. Mineralogical and fluid inclusion constraints on the evolution of the Plaka intrusion-related ore system, Lavrion, Greece // Mineralogy and Petrology. 2008. V. 93. P. 79–110.

Zotov A.V., Shikina N.D., Akinfeev N.N. Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex Sb(OH)₃(aq) at hydrothermal conditions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. P. 1821–1836.