

УДК 553.411.9

## ЭПИТЕРМАЛЬНОЕ Cu–Au МЕСТОРОЖДЕНИЕ ДУДИЦА (РЕСПУБЛИКА СЕВЕРНАЯ МАКЕДОНИЯ)

© 2020 г. Г. Тасев<sup>a</sup>, Д. Серафимовский<sup>a</sup>, А. В. Волков<sup>b, \*</sup>, Б. Боев<sup>a</sup>,  
Т. Джорджевич<sup>a</sup>, У. Колич<sup>c, d</sup>, Т. Серафимовский<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Университет “Госе Делчева”, Штип, Р. Македония

<sup>b</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>c</sup>Институт минералогии и кристаллографии, Венский университет, Альтанстр, 14, Вена, 1090 Австрия

<sup>d</sup>Отдел минералогии и петрографии Музея Естественной истории, Бургринг, 7, Вена, 1010 Австрия

\*e-mail: alexander@igem.ru

Поступила в редакцию 27.08.2019 г.

После доработки 08.12.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2020 г.

Месторождение Дудица расположено в южной части Республики Северная Македония (РСМ), недалеко от границы с Грецией в Козуф-Аридском вулканическом районе. Генетически месторождение связано с неогеновым вулканизмом ( $\geq 6$  Ма, К/Аг), проявившимся на пересечении северо-восточных разрывных нарушений с Вардарской зоной разломов северо-западного простирания. РЗЭ-спектр вулканических пород характеризуется слабой отрицательной Eu-аномалией и обогащением легкими РЗЭ относительно тяжелых РЗЭ. Минерализация встречается в жилах, прожилках и вкрапленности, концентрация Cu – около 0.5%, Au – до 1 г/т. Доминирующие рудные минералы – халькопирит, борнит, энаргит, ковеллин, халькозин и дигенит, реже встречаются пирит, галенит, сфалерит, марказит и самородное золото. Изотопный состав  $\delta^{34}\text{S}$  находится в узком интервале значений (от +1.00 до +2.50‰), что указывает на ее магматическое происхождение. Полученные результаты свидетельствуют о принадлежности месторождения Дудица к высокосульфидизированному классу эпитермальных месторождений.

**Ключевые слова:** Республика Северная Македония, Вардарская зона, Au–Cu месторождение Дудица, РЗЭ, минеральная ассоциация, изотопия серы, порфирово-эпитермальная система

DOI: 10.31857/S001677702004005X

### ВВЕДЕНИЕ

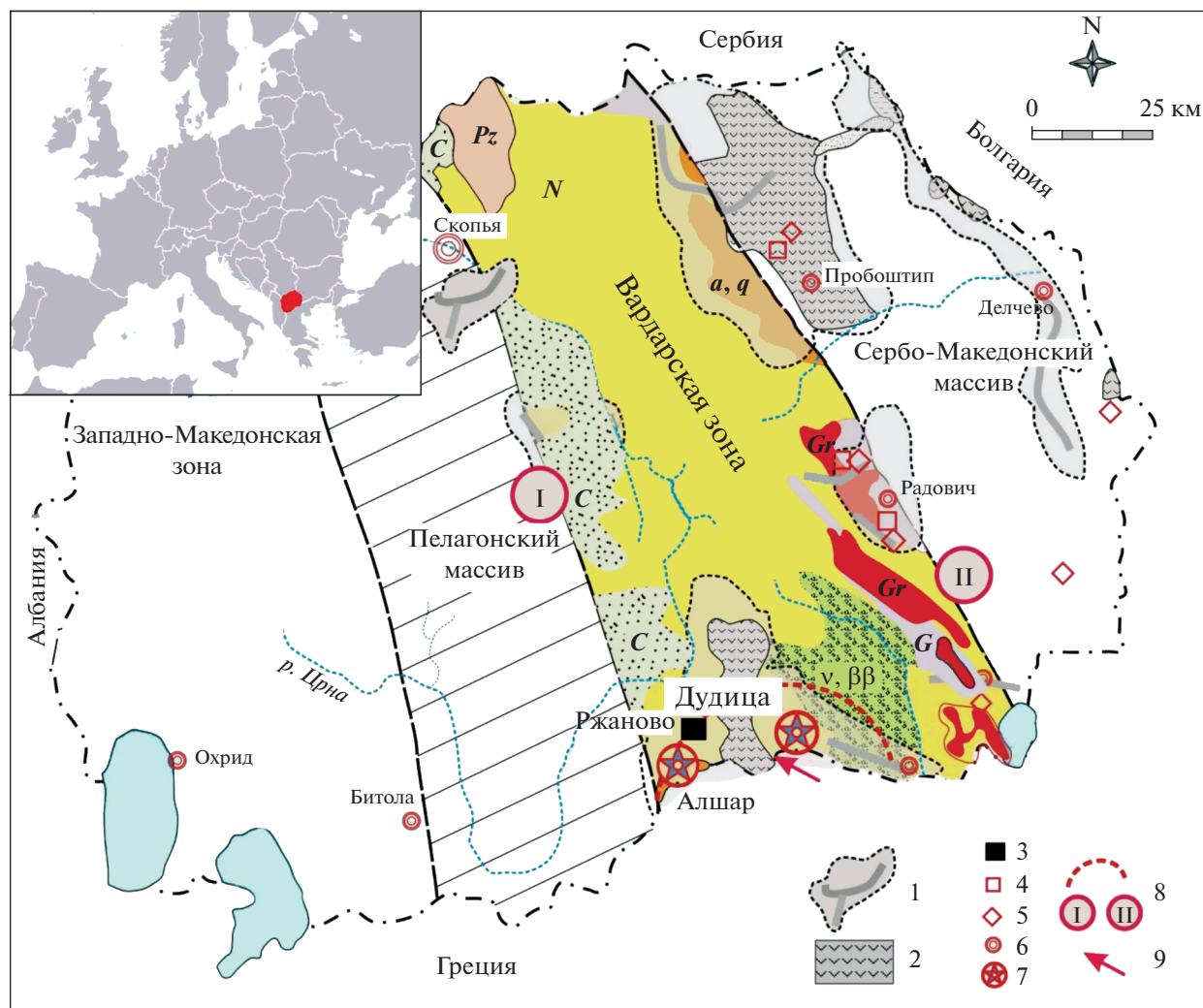
Месторождение Дудица расположено в 2 км от границы РСМ с Грецией (фиг. 1). Месторождение периодически изучалось (1916–1917, 1940–1944, 1946–1948 гг.), но не разрабатывалось, за исключением добычи самородной серы в незначительных объемах. На месторождении выполнен достаточно большой объем геологоразведочных работ: пройдены несколько штолен, одна из которых длиной более 400 м, и пробурено более 4 км колонковых скважин, глубина которых варьируется от 50 до 690 м. Работы проводились исходя из концепции, что месторождение Дудица принадлежит к колчеданно-полиметаллическому классу (аналог месторождения Бор в Сербии). Краткая информация о месторождении Дудица была опубликована в статьях: Niessleintner, 1945; Ivanov, 1965; Jankovic, 1967.

В рамках настоящей статьи авторы предприняли попытку актуализировать геологическую характе-

ристику района Дудицы и самого месторождения, где известна Cu–Au-минерализация. Впервые была изучена геохимия рудовмещающих вулканических пород месторождения Дудица и определен их возраст. Для оценки источников рудного вещества изучен изотопный состав серы основных сульфидных минералов. Полученные результаты и сопоставление с аналогичными месторождениями в южной части Балканского полуострова позволили установить, что комплексная минерализация месторождения Дудица принадлежит к высокосульфидизированному эпитермальному классу.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Каменный материал для литогеохимии и изотопного датирования был отобран в 2015 г. из рудных отвалов разведочных штолен и вмещающих пород. Микроэлементный состав отобранных образцов был определен с использованием комбинации методов индуктивно связанной плазмы (ICP-AES),



**Фиг. 1.** Позиция месторождения Дудица в Вардарской зоне. 1 – потенциальные рудные районы; 2 – третичные вулканические породы; 3 – Cu–Au-месторождение; 4 – Cu-месторождение; 5 – населенный пункт; 6 – перспективные рудные месторождения; 7 – Козуфская вулканическая зона; 8 – региональные линейменты; 9 – участки опробования. N – неогеновые и палеогеновые осадочные толщи; a, q – вулканиты (третичные); C – меловые осадочные толщи; v, ββ – габбро-диабазы (юрские); Gr – гранитоиды (юрские); Pz – палеозойские метаморфические породы; G – гнейсы (докембрийские).

масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) и инструментального нейтронно-активационного анализа (INAA). Породообразующие оксиды определены методом ICP-AES. Точность, определяемая воспроизводимостью лабораторных стандартов и дубликатов, в пределах 5% для основных породообразующих оксидов и 10% – для второстепенных и микроэлементов.

K–Ar-возраст горных пород определен в лаборатории Института ядерных исследований АТОМК, Дебрецен, Венгрия. Калий определен методом пламенной фотометрии с буфером Na и внутренним стандартом Li с использованием пламенного фотометра (Sherwood M420). Точность и воспроизводимость этого метода находятся в пределах 2%. Аргон извлечен в условиях сверхвысокого вакуума путем

радиочастотного индукционного нагрева и плавления образцов горных пород в молибденовых тиглях. Отношения изотопов аргона измерялись масс-спектрометрическим методом разбавления изотопов  $^{38}\text{Ar}$ , предварительно откалиброванным с использованием атмосферного аргона и международных стандартов горных пород.

Для получения значений  $\delta^{34}\text{S}$  для одного минерала сульфиды отделяли от образцов руды путем ручного отбора под бинокулярным микроскопом. Образцы пирита, халькопирита, галенита и энargита были измельчены до 200 меш с использованием агатовой ступки. Анализ изотопов серы выполнен в лаборатории АСМЕ, департамента гео-

логических наук, Королевского университета г. Кингстон, Онтарио, Канада.

## РЕГИОНАЛЬНОЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И МЕТАЛЛОГЕНИЯ

Рудное поле Дудица расположено на западном фланге Вардарской рифтогенной зоны, на ее контакте с Пелагонским кристаллическим массивом (фиг. 1) и находится в пределах плиоценового вулканоплутонического андезит-кварц-латитового комплекса в Аридии (Греция) и Козуф в РСМ. Детально изучена только северная Козуфская часть этого района (Ivanov, 1965; Jankovic et al., 1997; Vojevski, 1998; Serafimovski, Tasev, 2013<sub>1</sub>; и др.).

Козуф-Аридская металлогеническая зона плиоценовой минерализации занимает особое положение на крайнем юге РСМ, располагаясь вдоль границы с Грецией. Вулканические структуры и субвулканические интрузии известково-щелочного состава приурочены к неотектоническим разломам северо-восточного направления (Кочнева и др., 2006).

Докембрийские альбититовые гнейсы со спорадическими линзами амфиболитов относятся к самым древним породам в Козуф-Аридском районе. Изредка в гнейсах встречаются блоки мраморов. Локально развиты палеозойские сланцы, филлиты, метапесчаники, глинистые сланцы и кварциты. Триасовые отложения занимают большую часть района. Они представлены двумя основными фациями: 1) мраморизованными известняками и доломитами и 2) аргиллитами и песчаниками со спорадическими включениями диабазов и изредка зеленых сланцев. Позднемеловые отложения представлены баремиян-альбскими конгломератами и туронскими известняками. Верхнеэоценовые толщи состоят из базальных конгломератов, перекрытых флишевыми отложениями (алевролитами, глинами, песчаниками и пластами известняка). Плиоценовые отложения состоят из конгломератов и глинистых песчаников с пропластками известковых глин. Вулканогенно-осадочные пирокластические породы и отложения глинистых песчаников развиты в отдельных плиоценовых бассейнах. Большая часть бывшего вулканического кратера Аридия перекрыта плиоценовыми осадками. Четвертичные отложения слагают террасы.

Третичный магматизм проявился после закрытия мезозойского океанического бассейна (Karamata, 1984). Это закрытие связано со сближением Динаридской плиты и Карпато-Балканского террейна с Сербо-Македонским массивом и последовавшей коллизией этих континентальных сегментов (Dimitrijevic, 1974). Завершающий этап третичного магматизма в зоне Вардар (включая Козуфский вулканизм) в позднем плиоцене имеет ти-

пичные субдукционные характеристики (Voev, Yanev, 2001).

Характеристика Козуфского вулканического комплекса подробно рассмотрена в статье Б. Боева (Voev, 1988). Его состав представлен различными типами андезитов и кварцевых латитов. Доля интрузивных обнажений на площади развития этого комплекса незначительна, вследствие низкого уровня эрозии. Вулканоплутоническая деятельность в районе продолжалась от 7 до 1.8 млн лет.

Верхнеюрская субдукция сопровождалась известково-щелочным магматизмом во время среднего и верхнего мела (Voev, Jelenkovic, 2012). Последующая экстензиональная тектоника генерировала внутриконтинентальные синорогенные разломы, рифтовые бассейны и обширные орогенные третичные магматические пояса плутонических и субвулканических пород I типа, которые в течение миоцена частично дифференцировались до задугового вулканизма (Marchev et al., 2005).

*Вардарская система активизированных разломов*, самые древние из которых – структуры СЗ-ЮВ ориентировки, а самые молодые – субмеридионального простирания. Вдоль этих разломов расположены образования как ранней, так и основной фазы вулканической активности (в районе Дудицы и Алшара).

*Система кольцевых разломов* нашла отражение в нескольких морфологически отрицательных формах рельефа (что видно на космоснимках) и положительной структуре в районе Дудицы (Кочнева и др., 2006).

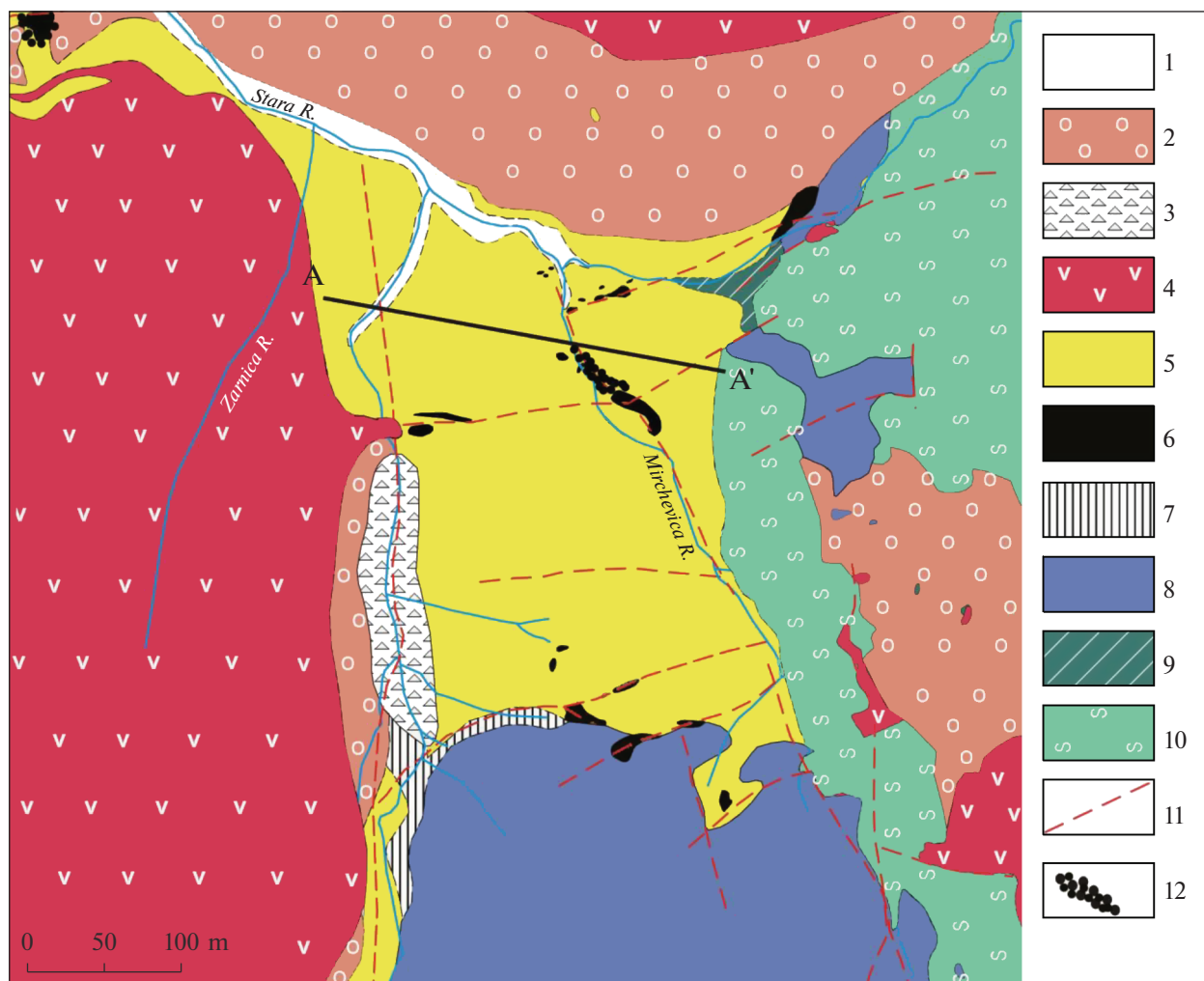
*Система разломов от СВ-ЮЗ до СЮ ориентировки* – более молодая, чем Вардарская система, и характеризуется недавней сейсмической активностью.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Дудица, занимающее площадь в несколько квадратных километров, сложено палеозойскими сланцами, известняками верхнего мела и продуктами поздне третичного вулканического комплекса (фиг. 2).

Палеозойский комплекс пород включает филлиты, переслаивающиеся с серицитовыми, хлоритовыми, эпидотовыми сланцами и мраморами, а также метаморфизованные кварцевые порфиры и риолиты.

В южной части рудного поля палеозойская толща перекрыта верхнемеловыми (сеннонскими) местами битуминозными известняками. К западу от рудного поля Дудица эта толща известняков (мощностью 400–600 м) вмещает Fe–Ni-месторождение Ржаново (Серафимовский и др., 2013).



**Фиг. 2.** Геологическая карта месторождения Дудица (Ivanov, 1965; модифицирована: Serafimovski, Tasev, 2013<sub>1</sub>). 1 – аллювий; 2 – гумусовый и склоновый материал; 3 – андезит; 4 – гидротермально измененный андезит; 5 – вторичный кварцит; 6 – дацит, кварцевый порфир; 7 – мраморизованный известняк; 8 – известняк; 9 – песчаник; 10 – палеозойский сланец; 11 – разломы; 12 – положение минерализации.

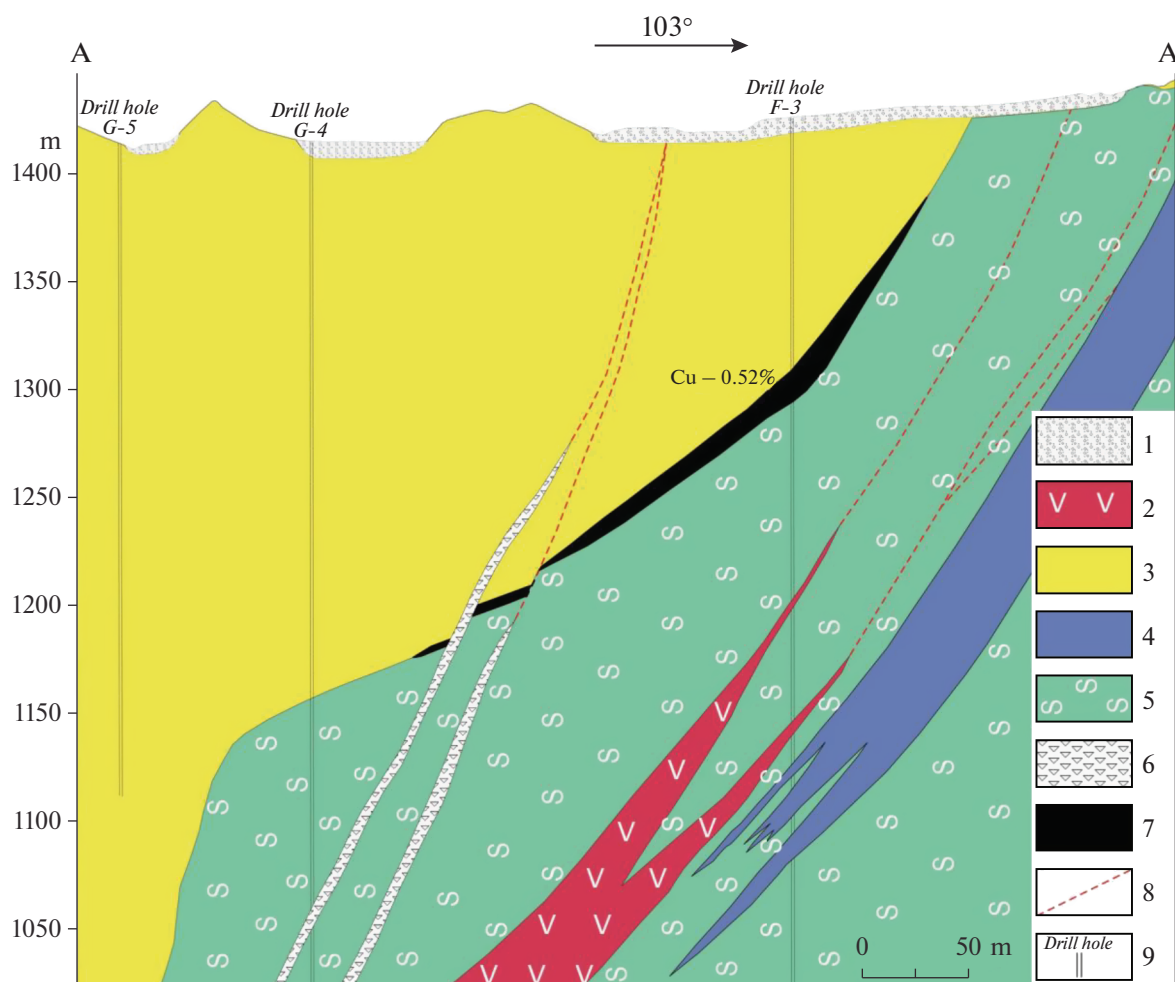
В центральной части рудного поля Дудица палеозойские и верхнемеловые толщи были прорваны и/или перекрыты продуктами магматической активности во время плиоцена. Последние представлены дацит-андезит-кварцевыми и риолитовыми субвулканическими интрузиями и полями даек, распространяющимися на север среди мощной туфовой толщи.

Разломы широко развиты на рудном поле Дудица, особенно в вулканических породах. Наряду с разломами и системами тонких трещин спорадически развиваются и зоны брекчирования. Некоторые из этих магматических брекчий слабо минерализованы. К настоящему времени на рудном поле установлено несколько систем разломов, среди которых доминируют разломы ЮЗ-СВ простирания, хотя СЗ-ЮВ-разломы также представлены. Рудные жилы в основном контролируются ЮЗ-СВ-разломами.

Вулканические породы пропилитизированы, а также окварцованы, серицитизированы, карбонатизированы и каолинизированы. В экзоконтактах плиоценовых субвулканических интрузий известняки подверглись метасоматическому окварцеванию (до формирования крупных тел джаспероидов). На рудном поле широко развиты тела алунитовых вторичных кварцитов и жил, выполненных пористым ноздреватым (vuggy) кварцем.

Рудоносная зона реки Мирчевица составляет около 2 км в длину и 500–700 м в ширину. Линзовидные вытянутые залежи медных руд с небольшими раздувами расположены вдоль реки Мирчевица (фиг. 2, 3) и локализованы в интенсивно гидротермально измененных андезитах и меловых мраморизованных известняках. Мощность минерализованных приконтактных зон варьировала от 0.2 до 20 м. Глубина распространения детально не исследована.





**Фиг. 3.** Геологический разрез через месторождение Дудица (Ivanov, 1965; модифицирован). 1 – аллювий; 2 – андезит; 3 – гидротермально измененный андезит; 4 – известняк; 5 – палеозойский сланец; 6 – зона смятия и дробления; 7 – рудное тело; 8 – разлом; 9 – буровая скважина.

На рудном поле Дудица установлены следующие *морфологические типы* медного оруденения:

1. *Гидротермальные жилы* образовались вдоль разломов, в основном в измененных вулканитах (фиг. 3). Преобладают жилы мощностью от 0.1 до 0.3 м, в раздувах до 1.0 м, обычно длиной от нескольких до 30 м, иногда более. В штольне № 6 обнаружено несколько энаргит-пирит-кварцевых жил, мощность которых колеблется от 0.1 до 1.0 м, которые в ряде случаев залегают субпараллельно друг к другу. Жилы содержат: от 3 до 5% Cu, до 18 г/т Ag и Au (в основном около 0.1 г/т, местами 1.1 г/т).

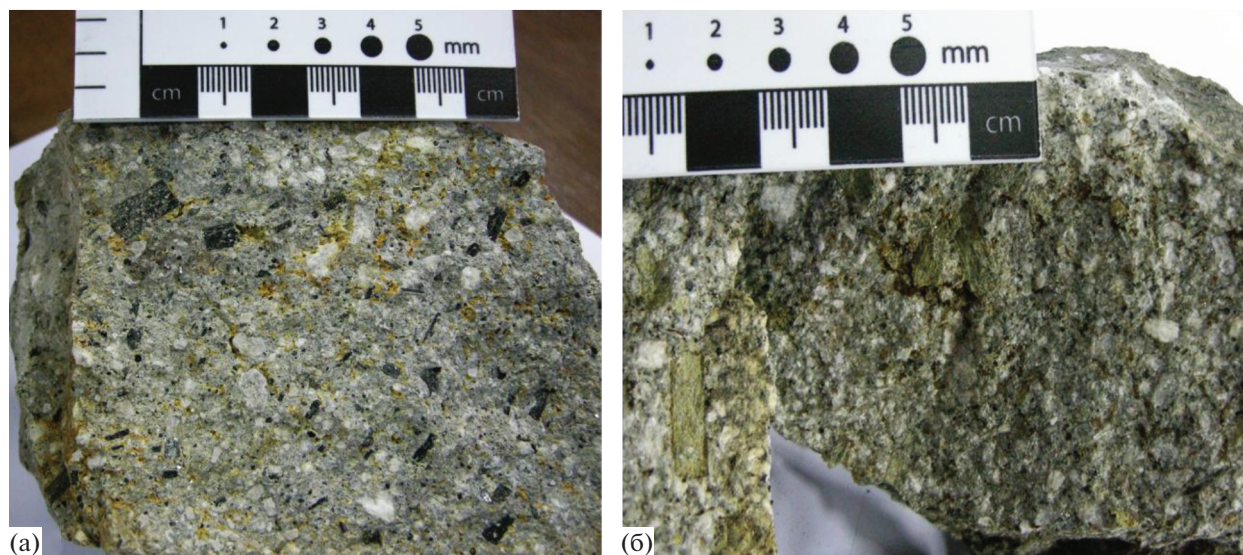
2. *Система прожилков* (местами в виде линейных штокверков) обычно развивается вдоль разломов, ширина которых может достигать нескольких метров. Содержание Cu обычно 0.5–1.5%. Содержание Ag и Au не определялось.

3. *Вкрапленная минерализация* встречается преимущественно в сланцах и/или вдоль их контакта с андезитами. Штокверково-вкрапленный тип ору-

денения (Cu-порфировое) установлен на глубоких горизонтах колонковыми скважинами. Халькопирит и пирит – основные минералы в этом типе минерализации. Содержание Cu, по данным бурения, колеблется от 0.1 до 0.5%. Содержание Ag и Au не определялось.

Пространственное распределение ряда сульфидных минералов на месторождении Дудица представляет особый интерес. Оно изучено с поверхности (отметка 1800 м) и до горизонта 700 м (Janovic et al., 1997). В интервале 1800–850 м установлены иллит, каолинит, серицит, ангидрит и пирит. В интервале 1650–1230 м развит энаргит. Медьсодержащая группа минералов (борнит, ковеллин, халькозин и тетраэдрит) отлагались в относительно узком диапазоне от 1500 до 1220 м. Халькопирит – основной Cu-содержащий минерал – отлагался в интервале 1400–850 м.

В южной части рудного поля установлены джаспероиды, образовавшиеся в результате окварцевания известняков и мраморов, которые могут содер-



Фиг. 4. Фотографии последних образцов из района Дудицы, отправленных на химический анализ: а – образец D1S1; б – образец D2S1.

жать золотую минерализацию Карлинского типа, такую же, как на месторождении Алшар (Волков и др., 2006). До сих пор эти джаспероиды не были исследованы на золото. Однако, по данным двух штуфных проб (одна проба с обнажения), эти породы содержат 7.2 и 13.4 г/т золота (Jankovic et al., 1997).

Линзовидные залежи самородной серы – продукт сольфатарной активности, довольно часто встречается вдоль разломов на рудном поле Дудицы. В течение 1917 года здесь было добыто около 20 т самородной серы (Jankovic et al., 1997). Проявление самородной серы на рудном поле представляет скорее генетический, нежели экономический интерес.

### ГЕОХИМИЯ ТРЕТИЧНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД

Химический состав (основные, микро- и редкоземельные элементы) восьми образцов вулканических пород месторождения Дудица представлен в табл. 1 и согласуется с опубликованными ранее данными по соседним участкам Козуфского района (Воев, Yanev, 2001; Воев, Jelenkovic, 2012). Фотографии типичных образцов приведены на фиг. 4.

Все образцы могут быть охарактеризованы как высококалийные щелочно-шошонитовые породы:  $\text{SiO}_2$  58–65 мас. %;  $\text{K}_2\text{O}$  3.55–4.77 мас. % (табл. 1, фиг. 5; LeMaitre et al., 1989; Müller et al., 1992; Pearce, 1982; и др.). В породах отмечены незначительные вариации содержания  $\text{SiO}_2$ , а концентрация некоторых основных элементов стабильна (мас. %):  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3.39–4.35;  $\text{CaO}$  – 2.95–5.48 и  $\text{MgO}$  – 0.47–2.45.

На основной классификационной диаграмме  $\text{SiO}_2 - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$ , (Middlemost, 1994) вулканические породы Дудицы и прилегающих магматических зон попадают в область трахиандезитового и трахидацитового состава (фиг. 5а). График зависимости  $\text{K}_2\text{O}$  от  $\text{SiO}_2$  (фиг. 5б) показывает, что большинство образцов относятся к области высококалийных пород и шошонитов; однако мы не можем исключить, что сдвиг в шошонитовое поле не был вызван метасоматическими изменениями анализируемых пород.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) вмещающих пород (табл. 1) были нормированы к стандартным значениям РЗЭ хондрита (Boynnton, 1984). Значения и характер распределения РЗЭ в новых пробах из района Дудицы и пробах Козуфской области (Воев, Yanev, 2001) практически не различаются (фиг. 6). Обогащение образцов легкими РЗЭ относительно тяжелых РЗЭ указывает на их происхождение из одного источника базальтовой магмы в пределах субконтинентальной области. Почти все образцы показывают слегка отрицательную Eu-аномалию.

Геохронологические результаты К/Аг-датирования для четырех образцов горных пород месторождения Дудица представлены в табл. 2. Измеренные значения радиометрического возраста (5.0–6.5 Ма) перекрывают друг друга в пределах аналитической погрешности.

### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ

Для изучения  $\delta^{34}\text{S}$  были приготовлены и отправлены на анализ четыре монофракции пирита, три – халькопирита, две – галенита и две – энаргита. Результаты  $\delta^{34}\text{S}$  приведены в табл. 3.

**Таблица 1.** Химический состав вмещающих пород месторождения Дудица

Элементы	D1S1	D1S2	D2S1	D2S2	Lat YB3	Lat YB4	Trdac YB5	Trdac YB6
SiO <sub>2</sub> (%)	63.02	60.82	62.12	59.69	58.67	60.86	62.72	65.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	16.89	16.89	17.14	17.26	17.81	18.20	17.84	17.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T) (%)	4.34	5.1	4.54	6.02	5.51	4.64	4.12	3.39
MnO (%)	0.073	0.061	0.092	0.061	0.11	0.11	0.08	0.08
MgO (%)	1.66	2.45	1.76	2.4	1.50	1.11	0.79	0.47
CaO (%)	3.09	4.83	2.95	4.67	5.48	4.10	3.64	5.04
Na <sub>2</sub> O (%)	3.49	3.59	3.39	3.58	4.05	4.35	4.09	4.34
K <sub>2</sub> O (%)	3.62	3.58	3.61	3.55	4.71	4.75	4.77	3.84
TiO <sub>2</sub> (%)	0.473	0.648	0.487	0.651	0.71	0.52	0.50	0.43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0.27	0.29	0.27	0.3	0.68	0.56	0.54	0.54
LOI (%)	2.58	2.21	2.67	2.06	0.78	0.80	0.90	0.47
<b>Total (%)</b>	<b>99.51</b>	<b>100.5</b>	<b>99.03</b>	<b>100.2</b>	<b>100.01</b>	<b>100.00</b>	<b>99.99</b>	<b>100.72</b>
Sc (г/т)	6	11	7	11	15	10	15	10
Be (г/т)	4	3	4	3	—	—	—	—
V (г/т)	78	108	79	106	—	—	—	—
Cr (г/т)	100	50	100	50	26	25	20	20
Co (г/т)	10	14	11	12	20	20	10	10
Ni (г/т)	< 20	20	< 20	20	30	20	<20	20
Cu (г/т)	20	20	20	50				
Zn (г/т)	60	60	50	50	80	100	20	20
Ga (г/т)	20	21	20	20	—	—	—	—
As (г/т)	< 5	< 5	< 5	9	—	—	—	—
Rb (г/т)	132	117	133	116	174	180	190	200
Sr (г/т)	994	1056	987	1070	1100	1170	1250	1250
Y (г/т)	10	15	11	15	34	34	26	23
Zr (г/т)	208	207	199	197	200	210	210	220
Nb (г/т)	9	9	8	10	7	6	4	1
Sn (г/т)	1	1	1	2	—	—	—	—
Sb (г/т)	< 0.5	1.1	0.6	1.6	—	—	—	—
Cs (г/т)	7.3	4.8	7.2	4.8	42	41	40	39
Ba (г/т)	1520	1539	1522	1544	1800	1760	1950	2100
La (г/т)	66.9	59.8	56.9	66.1	85	85	63	66
Ce (г/т)	130	114	115	122	145	157	125	115
Pr (г/т)	12.4	12.1	11.3	13	13.6	15.1	12.4	12.9
Nd (г/т)	42.7	44.5	39.8	47.6	54.8	56.9	41.3	51.2
Sm (г/т)	5.7	6.4	5.9	7	8.13	9.1	7.2	6.8
Eu (г/т)	1.43	1.68	1.41	1.78	2.0	1.9	1.42	1.38
Gd (г/т)	3.7	4.6	3.6	4.7	4.3	4.9	3.9	4.6
Tb (г/т)	0.4	0.6	0.5	0.6	0.75	0.78	0.7	0.7
Dy (г/т)	2.3	3	2.4	3.2	3.3	3.8	2.9	3.3
Ho (г/т)	0.4	0.6	0.4	0.6	0.8	0.9	0.9	0.8
Er (г/т)	1.3	1.6	1.3	1.7	2.0	2.3	2.2	1.6

Таблица 1. Окончание

Элементы	D1S1	D1S2	D2S1	D2S2	Lat YB3	Lat YB4	Trdac YB5	Trdac YB6
Tm (г/т)	0.2	0.23	0.21	0.26	0.33	0.36	0.34	0.28
Yb (г/т)	1.3	1.5	1.4	1.6	2.01	1.85	1.8	1.7
Lu (г/т)	0.22	0.25	0.21	0.25	0.30	0.28	0.34	0.38
Hf (г/т)	4.5	4.4	4.4	4.3	6	5	5	4
Ta (г/т)	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0
W (г/т)	3	3	3	4	3	5	6	4
Tl (г/т)	0.8	0.7	0.8	0.7	1.1	1.5	4.1	3.3
Pb (г/т)	61	52	59	54	55	63	55	62
Th (г/т)	28.3	22.2	26.6	22.9	28	31	28	28
U (г/т)	8.2	7	8.1	6.9	8	9	6	8
Sr/Y	99.4	70.4	89.73	71.33	32.35	34.41	48.08	54.35
La/Yb	51.46	39.87	40.64	41.31	42.29	45.95	35.00	38.82

Примечание. D1S1, D1S2, D2S1 и D2S2 – последние пробы; Lat YB3, Lat YB4, Trdac YB5 и Trdac YB6 (Boev, Yanev, 2001).

Таблица 2. K/Ar геохронологические анализы вмещающих пород месторождения Дудица

№	Проба	K, %	40Ar rad (ccSTP/g)	40Ar rad (%)	K–Ar возраст ± 1 sigma
1	D1S1	3.484	$8.1973 \times 10^{-7}$	18.9	$6.04 \pm 0.44$
2	D2S1	3.392	$7.7663 \times 10^{-7}$	19.8	$5.88 \pm 0.41$
3	BBD1 L	4.360	$8.0230 \times 10^{-7}$	30.3	$5.00 \pm 0.40$
4	BBD2 LQL	2.550	$6.4080 \times 10^{-7}$	25.1	$6.50 \pm 0.41$

Примечание. № 1–2 наши пробы; № 3–4 пробы Б. Боева (Boev, 1988).

Значения  $\delta^{34}\text{S}$  для пирита варьируют от 1.0 до 2.3‰, среднее 1.80‰, для халькопирита – от 1.5 до 2.1‰, среднее 1.70‰, для галенита – от 2.1 до 2.5‰, среднее 2.3‰, а для энаргита – от 1.8 до 2.4‰, среднее 2.1‰. Все анализируемые сульфидные минералы показали значения  $\delta^{34}\text{S}$  от 1.0 до 2.5‰, среднее 1.9‰, с узким диапазоном всего 1.5‰.

Таблица 3. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  в сульфидах месторождения Дудица

№ пробы	Минерал	$\delta^{34}\text{S}$ ‰
D1	Пирит	1.0
D2	Пирит	2.3
D4	Пирит	2.0
D5	Халькопирит	1.6
D6	Халькопирит	2.1
D7	Халькопирит	1.5
D8	Галенит	2.5
D9	Галенит	2.1
D10	Энаргит	1.8
D11	Энаргит	2.4

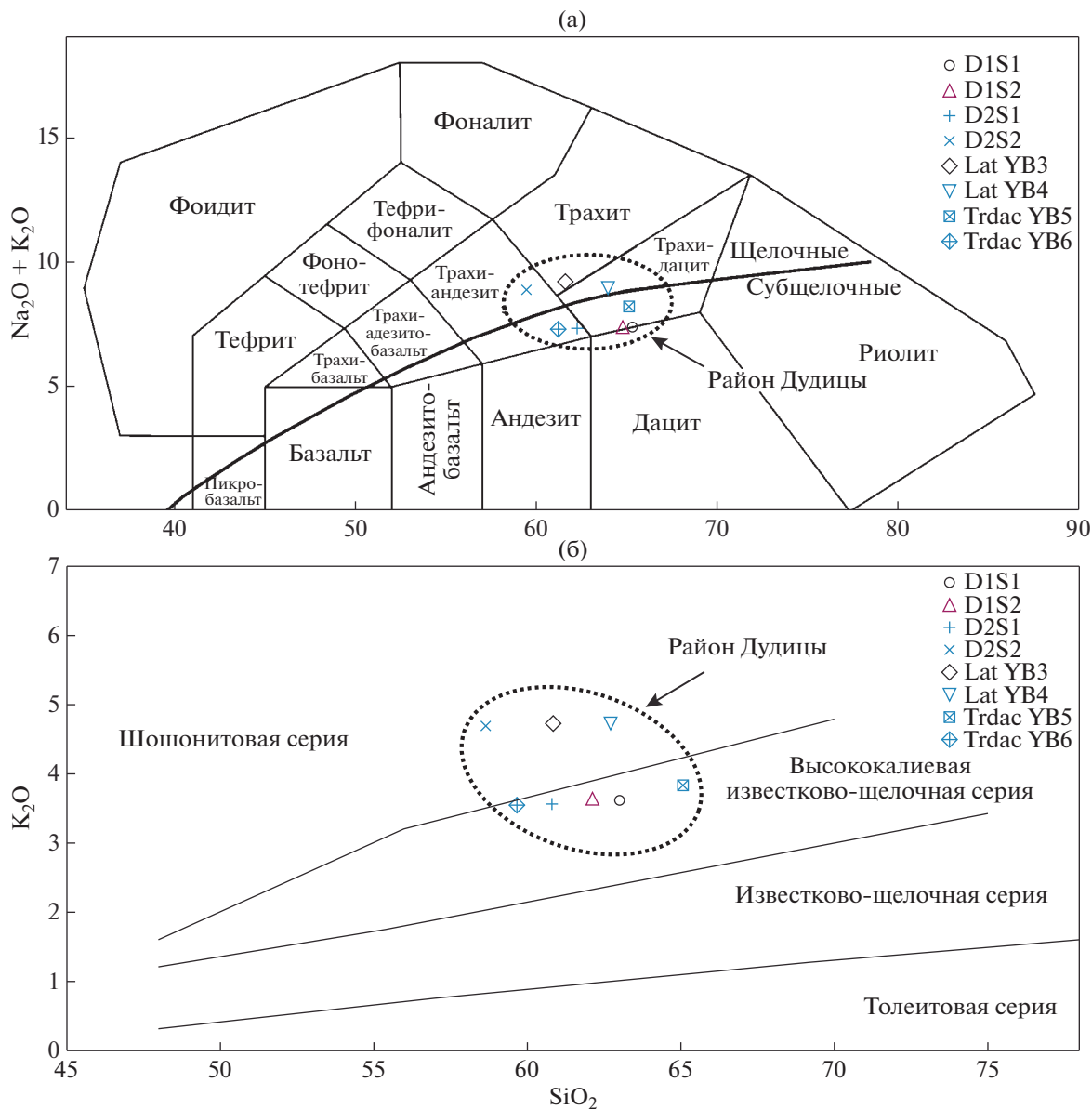
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже упоминалось выше, нормированные на хондрит РЗЭ-значения показали нормальную дифференциацию с очень слабой отрицательной аномалией Eu (фиг. 6). Отсутствие значительных аномалий Eu, вероятно, связано с высокой степенью магматического окисления (Hanson, 1980; Carmichael, Ghiorso 1990; Moore, Carmichael 1998). Незначительное увеличение концентрации Sr в этих образцах с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  исключает возможность значительного фракционирования плагиоклаза в процессе эволюции пород района Дудицы. Расчеты по формулам (см. ниже) также показали отрицательные аномалии Eu и Ce. За исключением одного значения  $\text{Eu}^* = 1.034$ , слегка положительного (образец 5-Lat YB3).

$$\text{Eu}^* = \frac{\text{Eu}_N}{\sqrt{\text{Sm}_N \cdot \text{Cd}_N}},$$

$$\text{Ce}^* = \frac{3\text{Ce}_N}{2\text{La}_N + \text{Nd}_N}.$$

В изученных образцах  $\text{Eu}^* = 0.7547–1.0343$ , в среднем 0.9077,  $\text{Ce}^* = 0.8354–0.9851$ , в среднем 0.9151, что указывает на слабо-окислительный характер рудообразующей среды (Вау, 1991). Полу-



Фиг. 5. Классификация горных пород района Дудица (наши анализы) и опубликованные данные по Козуфскому району (Lat YB3, Lat YB4, Trdac YB5, Trdac YB6; Voev, Yanev, 2001).

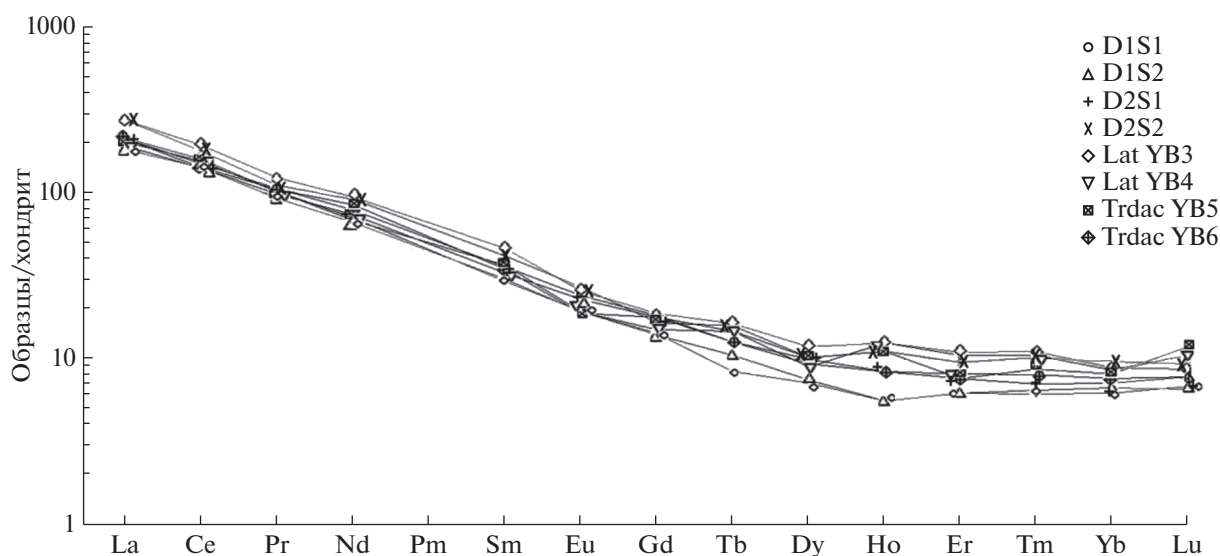
ченные результаты аналогичны данным по другим участкам Козуфского района (Jankovic et al., 1997; Voev, Yanev, 2001).

Диаграммы  $\text{Y}$  к  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ba}$  к  $\text{Rb}$  и  $\text{Sr}$  к  $\text{Rb}$  для этих пород (фиг. 7а–в) показывают увеличение содержания  $\text{Rb}$  и  $\text{Y}$  с более или менее постоянными концентрациями  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$ . Эти особенности вместе с очень слабой аномалией  $\text{Eu}$  свидетельствуют об ограниченном участии плагиоклаза в процессе дифференциации при формировании латитов и трахидацитов. Клинопироксен, вероятно, основной фракционировавший минерал при формировании этих пород (Voev, Yanev, 2001). На основе дискриминационной  $\text{P3}\text{\AA}$ -диаграммы (фиг. 7д), козуфские породы показывают характеристики,

типичные для связанных с субдукцией вулканических дуг.

Образцы вмещающих пород (латит, трахидацит, андезит и доломит) из других участков Козуфского района характеризуются близкими, субпараллельными спектрами распределения  $\text{P3}\text{\AA}$  (Jankovic et al., 1997; Voev, Yanev, 2001). Профили  $\text{P3}\text{\AA}$  всех проб (фиг. 6) показали, что они обогащены  $\text{LREE}$  и имеют относительно плоские участки  $\text{HREE}$  со слабо отрицательными аномалиями  $\text{Eu}$ . Это согласуется с гипотезой о том, что  $\text{HREE}$  менее подвижны, чем  $\text{LREE}$ , и поэтому остаются преимущественно во вмещающих породах (McLennan, 1989). Обогащение легких  $\text{P3}\text{\AA}$  ( $\text{LREE}$ ) относительно тяжелых  $\text{P3}\text{\AA}$  ( $\text{HREE}$ ) — об-





Фиг. 6. РЗЭ-нормализованные графики проб различных горных пород района Дудицы (наши анализы) и опубликованные данные по Козуфскому району (Boev, Yanev, 2001).

шая особенность всех образцов месторождения Дудица и Козуфского района (Jankovic et al., 1997; Boev, Yanev, 2001).

Высокие значения Sr/Y (32.35–99.40) и La/Yb (35.0–51.46) (фиг. 8) могут быть индикатором высокого давления и/или водосодержащего фракционирования (Kolb et al., 2013). Обогащение легкими РЗЭ (LREE) относительно тяжелых (HREE) в изученных образцах (фиг. 6), по сравнению с океаническими толеитовыми базальтами, указывает на участие во фракционировании корового материала (Najime et al., 2012). Такой процесс фракционирования подтверждается графиками  $(La/Yb)_N$  к  $La_N$  и  $(La/Sm)_N$  к  $Sm_N$  (фиг. 8а и б соответственно), как показано в (Chen et al., 2017).

ΣРЗЭ в анализируемых породах относительно высока (240.33–340.17 г/т), причем ΣLREE имеет более высокие значения (230.31–325.00 г/т), чем ΣHREE (9.82–15.17 г/т), что отвечает высоким значениям  $\Sigma LREE/\Sigma HREE = \sim 18.958\text{--}26.388$ .

Как уже упоминалось ранее, измеренные K–Ar радиометрические возрасты всех образцов (D 1; D 2; BVD1 L и BVD2 LQL) перекрываются друг с другом в пределах аналитической погрешности и предполагают возраст магматизма в районе Дудицы от миоцена до плиоцена (табл. 2). Все образцы очень схожи с петрографической точки зрения (трахидациты).

Таким образом, K–Ar-возраст можно считать минимальным возрастом (реальный геологический возраст может быть немного старше, чем аналитический возраст).

Полученные значения возраста показали высокую сходимость с предыдущими данными для пород в Козуфском районе 5.0–6.5 Ма (Boev, 1988), а также для отдельных минералов (биотит, полевой

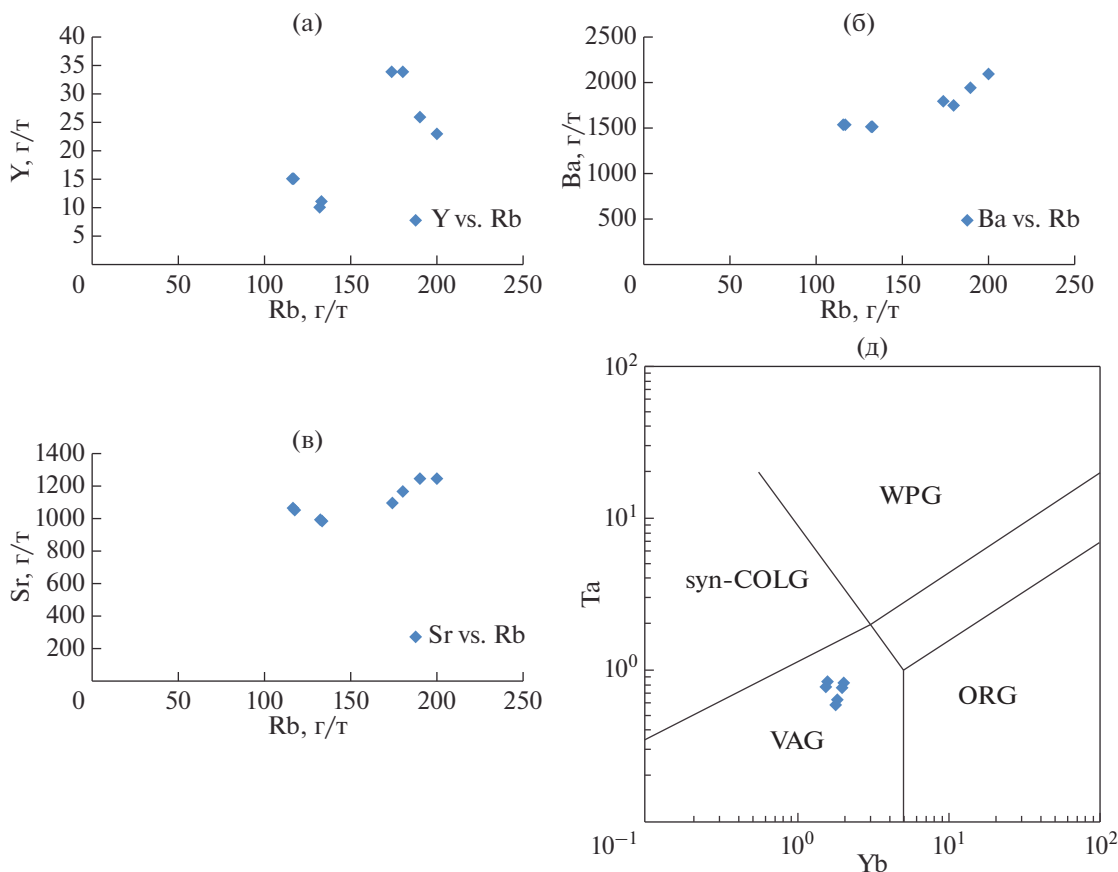
шпат) от 3.9 до 5.1 Ма (Lipolt, Fuhrman, 1986; Boev, Jelenkovic, 2012).

Что касается данных по изотопии серы, то мы сравнили значения  $\delta^{34}S$  сульфидных минералов с аналогичными данными в пределах Сербо-Македонской металлогенической провинции (Тулар-Киселяк, Пластица, Бучим, Боров-Дол и Скуриес; фиг. 9). Наиболее близкие значения  $\delta^{34}S$  с такими из Дудицы от 0.00 до +2.50‰ известны в Бучимском месторождении (Serafimovski, 1993; Serafimovski, Tasev, 2013<sub>2</sub>; Serafimovski et al., 2016) и от +0.41 до +1.24‰ в месторождении Пластица (Serafimovski, 1993). В то время как для месторождения Скуриес значения  $\delta^{34}S$  находятся в интервале от –3.20 до +1.28‰  $\delta^{34}S$  (Serafimovski, 1993). Для месторождений Тулар-Киселяк и Боров-Дол характерно незначительное расширение диапазонов в сторону отрицательных значений  $\delta^{34}S$  (Serafimovski, 1993), от –3.36 до +2.55‰ и от –4.05 до +0.72‰ соответственно (фиг. 9). Таким образом, полученный спектр значений  $\delta^{34}S$  близок к таковому для магматической серы –  $0 \pm 5\%$  (Ohmoto, Rye, 1979).

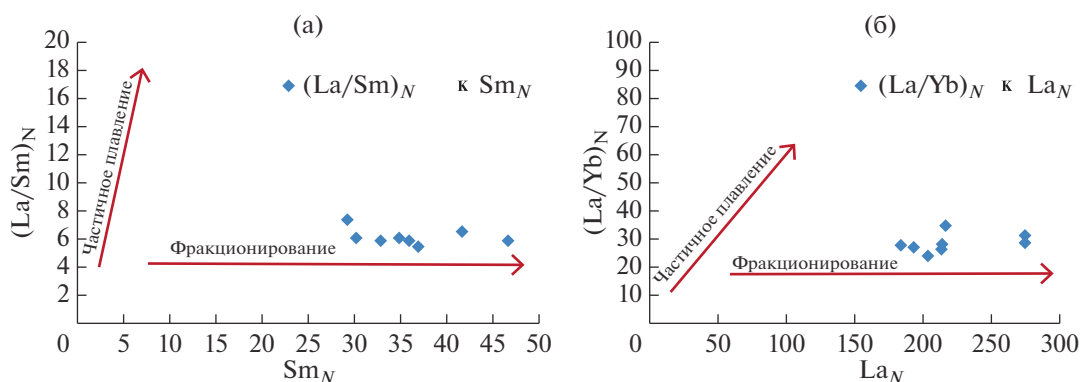
Определенный диапазон значений  $\delta^{34}S$  в сульфидных минералах из месторождений Дудицы – репрезентативен для рудной минерализации в породах гранитного состава и порфиоровых Cu(±Mo)-месторождениях (Douglas et al., 2003). Узкий диапазон значений  $\delta^{34}S$  для пирита, халькопирита, галенита и эннергита от +1.0 до 2.5‰ предполагает относительно однородный источник серы (Ohmoto, Rye, 1979; Hedenquist et al., 2017).

Результаты, полученные в конце прошлого века, как и наши исследования, указывают на сложную структуру месторождения Дудица, которую можно наиболее адекватно сравнить с таковой на





**Фиг. 7.** Диаграммы Козуфских трахидацит-трахиандезитов: а – Y к Rb; б – Ba к Rb; в – Sr к Rb, и д – дискриминационная диаграмма (Pearce et al., 1984). WPG – внутриплитные граниты, syn-COLG – синколлизионные граниты, VAG – граниты вулканических дуг и орогенов.

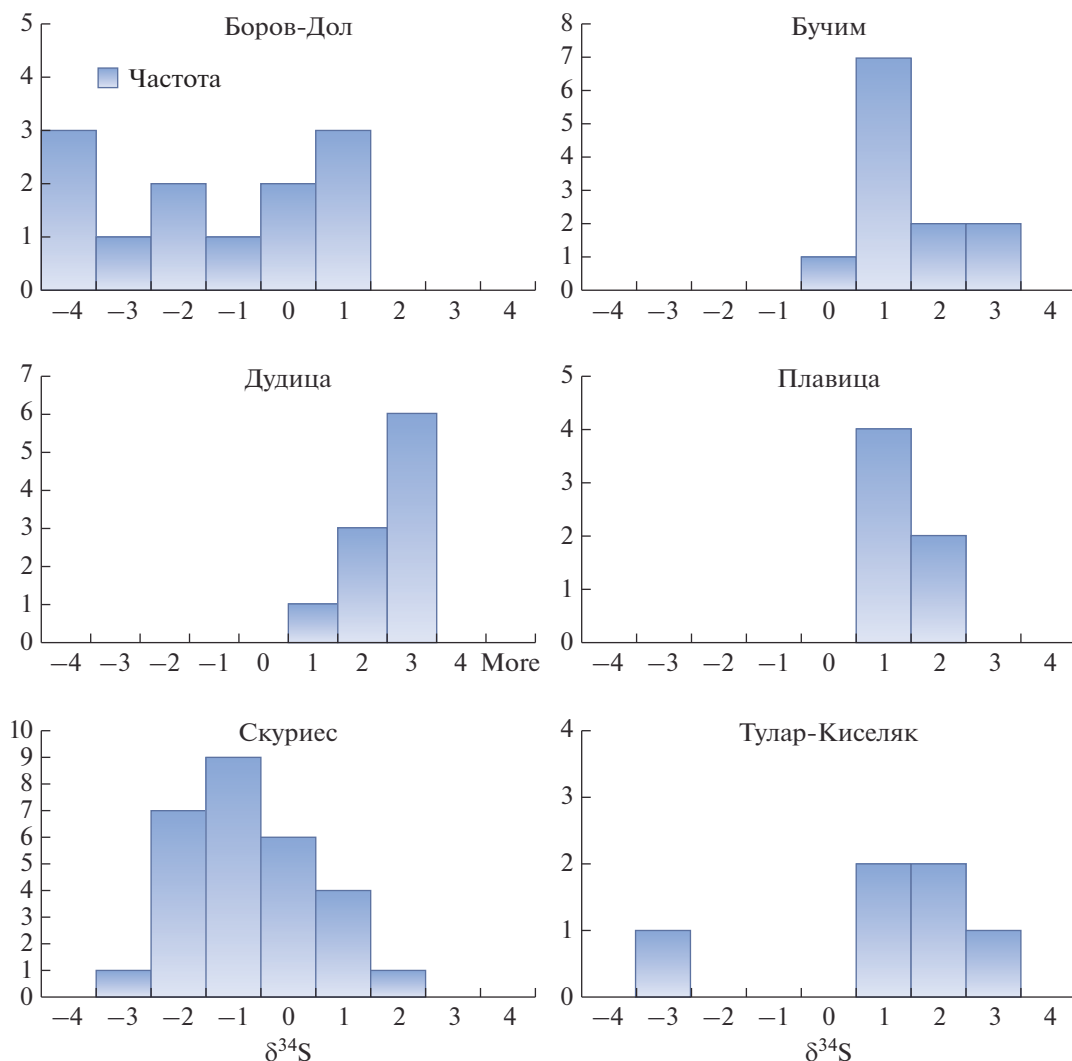


**Фиг. 8.** Диаграммы: а – La/Sm к Sm; б – La/Yb к La, месторождение Дудица.

месторождении Пластица (Серафимовский и др., 2017), где самые высокие концентрации золота связаны с телами вторичных кварцитов. Подобные рудные тела широко развиты на высокосульфидизированных эпitherмальных месторождениях по всему миру (Sillitoe, Hedenquist, 2003; Richards, 2009). Аналогичная Дудице минерализация обнаружена в Туляромском месторождении Сербии

(Janковић, 1997), которая на глубине трансформируется в Cu-порфировые руды. Кроме того, аналогичные проявления найдены на рудном поле Петрошница вблизи Куманово, Республика Северная Македония (M'nkov et al., 2015).

Наличие алунизации, наряду со вторичными кварцитами, пористым кварцем, залежами само-



Фиг. 9. Значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфидов из Тулар-Киселякского, Плавицкого, Бучимского, Боров-Дола, Дудицы и Скуриеского месторождений.

родной серы, а также аргиллитовый тип изменений свидетельствуют о развитии на рудном поле Дудица высокосульфидизированной эпитеpмальной минерализации (энаргит, пирит, золото) (Sillitoe, Hedenquist, 2003).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке темы № АААА-А18-118021590164-0 госзадания ИГЕМ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

Кочнева Н.Т., Волков А.В., Серафимовский Т., Тасев Г., Томсон И.Н. Тектоническая позиция Au–As–Sb–Tl

месторождения Алшар (Македония) // ДАН. 2006. Т. 407. № 2. С. 175–178.

Серафимовский Т., Волков А.В., Боев Б., Тасев Г. Метаморфизованное латеритное Fe–Ni-месторождение Ржаново (Республика Македония) // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 5. С. 443–460.

Серафимовский Т., Волков А.В., Серафимовский Д., Тасев Г., Ивановский И., Мурашов К.Ю. Эпитеpмальное Au–Ag–Cu месторождение Плавица (Восточная Македония): геологическое строение и 3D-модель распределения полезных компонентов в рудах // Геология руд. месторождений. 2017. Т. 59. № 4. С. 296–304.

Vau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium // Chemical Geol. 1991. V. 93. № 3–4. P. 219–230.

Bоев B., Yanev Y. Tertiary magmatism within the Republic of Macedonia: a review // Acta Vulcanologica. 2001. V. 13. № 1–2. P. 57–71.

- Boev B., Jelenkovic R.* Allchar Deposit in Republic of Macedonia. Petrology and Age Determination // Petrology – New Perspectives and Applications. 2012. V. 64. P. 132–168.
- Boev B.* Petrological, geochemical and volcanic features of volcanic rocks of the Kozuf Mountain. Doctoral Thesis, Štip: University “St. Cyril and Methodius”, 1988.
- Bogojevski K.* Gold in Macedonia: Geology, Metallogenic features, Ore occurrences, Gold Ore deposits and their evaluation. Skopje: University “St. Cyril and Methodius”, 1998.
- Boynnton W.V.* Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies // Henderson, P. (ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*. Oxford: Elsevier, 1984. P. 63–114.
- Carmichael I.S.E., Ghiorsio M.S.* The effect of oxygen fugacity on the redox state of natural liquids and their crystallizing phases // *Rev Mineral, Min Soc America*. 1990. V. 24. P. 191–212.
- Chen B., Long X., Wilde A.S. et al.* Delamination of lithospheric mantle evidenced by Cenozoic potassic rocks in Yunnan, SW China: A contribution to uplift of the Eastern Tibetan Plateau // *Lithos*. 2017. V. 284–285. P. 709–729.
- Dimitrijević M.* The Serbo-Macedonian Massif // Tectonic of the Carpathian-Balkan Regions. Bratislava: Geological Institute of Dyoniz Stura, 1974. P. 291–296.
- Douglas T.A., Chamberlain C.P., Poage M.A. et al.* Fluid flow and the Heart Mountain fault: A stable isotopic, fluid inclusion, and geochronologic study // *Geofluids*. 2003. V. 3. P. 13–32.
- Hanson G.N.* Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 1980. V. 8. P. 371–406.
- Hedenquist W.J., Arribas R.A., Aoki M.* Zonation of sulfate and sulfide minerals and isotopic composition in the Far Southeast porphyry and Lepanto Epithermal Cu–Au Deposits, Philippines // *Resource Geology*. 2017. V. 67. P. 174–196.
- Hiessleitner G.* Das Enargitvorkommen Dudice in Mazedonien // *Geol. Bundesanst.* 1945. V. 1. P. 53–93.
- Ivanov T.* Metallogeny of the southern part of the Vardar zone. Doctoral thesis, Belgrade: Faculty of Mining and Geology, 1965.
- Jankovic S.* Deposits of metallic mineral resources. Belgrade: Faculty of Mining and Geology, 1967.
- Jankovic S.* The Carpatho-Balkanides and adjacent area: a sector of the Tethyan Eurasian metallogenic belt // *Mineralium Deposita*. 1997. V. 32. P. 426–433.
- Janković S., Boev B., Serafimovski T.* Magmatism and Tertiary mineralization of the Kozuf metallogenic district, the Republic of Macedonia with particular reference to the Alsar deposit. Skopje: University “Sts. Cyril and Methodius”. Special Issue, № 5. 1997.
- Karamata S.* Plate tectonic phenomena in the regions of the Tethys type // *Geotectonics*. 1984. V. 17. P. 52–66.
- Kolb M., Von Quadt A., Peytcheva I. et al.* Adakite-like and normal arc magmas: distinct fractionation paths in the East Serbian Segment of the Balkan-Carpathian Arc // *J. Petrol.* 2013. V. 54. № 3. P. 421–451.
- LeMaitre R.W., Bateman P., Dudek A. et al.* A classification of igneous rocks and glossary of terms. Oxford: Blackwell Scientific Publishers, 1989.
- Lippolt H.J., Fuhrmann U.* K–Ar age determination on volcanics of Alsar mine/Yugoslavia. Workshop on the feasibility of Solar Neutrino Detection with <sup>206</sup>Pb by geochemical and mass spectroscopical measurements. Nolte E., ed. Report GSI-86-9. Munchen: Technische Univer, 1986.
- Marchev P., Kaiser-Rohrmeier M., Heinrich C., et al.* Hydrothermal ore deposits related to post-orogenic extensional magmatism and core complex formation: The Rhodope Massif of Bulgaria and Greece // *Ore Geol. Rev.* 2005. V. 27. P. 53–89.
- McLennan S.M.* Rare earth elements in sedimentary rocks: influences of provenance and sedimentary processes // *Rev. in Mineral. and Geoch.* 1989. V. 21. P. 169–200.
- Middlemost E.A.K.* Naming materials in the magma/igneous rock system // *Earth-Science Rev.* 1994. V. 37. № 3–4. P. 215–224.
- M'nkov Sl., Antonov M., Siroshstan D. et al.* Report for the geological mapping and geophysical studies of the territory of the concession area Petroshtitsa, Republic of Macedonia-Project 2015. Sofia: Geomac-Ltd, 2015.
- Moore G., Carmichael I.S.E.* The hydrous phase equilibria (to 3 kbar) of an andesite and basaltic andesite from western Mexico: constraints on water content and conditions of phenocryst growth // *Contrib Mineral Petrol.* 1998. V. 130. P. 304–319.
- Müller D., Rock N.M.S., Grooves D.I.* Geochemical discrimination between shoshonitic and potassic volcanic rocks in different tectonic settings: a pilot study // *Mineralogy and Petrology*. 1992. V. 46. P. 259–289.
- Najime T., Abaa S.I., Magaji S.* Petrology and Rare Earth Elements (REE) distribution patterns of magmatic rocks in Gboko area, Lower Benue trough Nigeria: implication for tectonic evolution // *Global Journal of Geological Sciences*. 2012. V. 10. P. 47–58.
- Ohmoto H., Rye R.O.* Isotopes of sulfur and carbon / Barnes, H.L. (ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. New York: John Wiley, 1979. P. 509–567.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G.* Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks // *J. of Petrology*. 1984. V. 25. P. 956–983.
- Richards J.P.* Post-subduction porphyry Cu–Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere // *Geology*. 2009. V. 37. P. 247–250.
- Serafimovski T., Tasev G.* Metallogeny of the Kozuf ore district, R. Macedonia. Eds. Serafimovski and Boev. 1st International Workshop on The Project Enigma, Proceedings Book, 2013. P. 11–22.
- 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 characteristics of the Lece-Chakidiki zone: Types of Mineral Deposits and Distribution. Štip: Special Edition, 1993.
- Serafimovski T., Tasev G., Srmić-Palinkaš, S. et al.* Porphyry Cu mineralization related to the small Tertiary volcanic intrusions in the Bučim ore deposit, Eastern Macedonia // *Geologica Croatica*. 2016. V. 69. P. 103–121.
- Sillitoe H.R., Hedenquist W.J.* Linkages between volcano-tectonic settings, ore-fluid compositions, and epithermal precious metal deposits // *Soc. Econ. Geol. Sp. Publ.* 2003. V. 10. P. 315–343.