УДК 550.42

КОРОВЫЙ ИСТОЧНИК РЬ И S НА ЗОЛОТО-ПОРФИРОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ ЮБИЛЕЙНОЕ (ЮЖНЫЙ УРАЛ, КАЗАХСТАН): ВЫСОКОТОЧНЫЕ РЬ–РЬ И б³⁴S ДАННЫЕ

© 2021 г. А. В. Чугаев^{*a*, *, О. Ю. Плотинская^{*a*}, Е. О. Дубинина^{*a*}, А. С. Садасюк^{*a*}, Б. И. Гареев^{*b*}, С. А. Коссова^{*a*}, Г. А. Баталин^{*b*}}

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия ^bКазанский Федеральный университет, ул. Кремлевская, 4/5, Казань, 420008 Россия *e-mail: vassachav@mail.ru Поступила в редакцию 20.11.2020 г. После доработки 20.01.2021 г. Принята к публикации 24.01.2021 г.

Крупное золоторудное месторождение Юбилейное, расположенное на южном окончании Магнитогорской мегазоны, является единственным известным представителем Аu-порфировых систем на Южном Урале. Генетически оно связано с гранитоидами, формирование которых происходило в надсубдукционной обстановке в условиях зрелой океанической островной дуги. Полученные изотопно-геохимические (Pb—Pb и δ^{34} S) данные свидетельствуют о поступлении в Au-порфировую систему месторождения минералообразующих компонентов, главным образом, из гранитоидных расплавов, подтверждая единство источника вещества руд и рудоносных гранитоидов. Геохимические и изотопные характеристики гранитоидов указывают на ведущую роль в их петрогенезисе корового источника вещества, в качестве которого рассматривается позднедокембрийская континентальная кора.

Ключевые слова: Аи-порфировые системы Урала, месторождение Юбилейное, источники вещества, Рb и S изотопные данные

DOI: 10.31857/S0016777021030035

введение

Месторождения порфирового семейства, играющие ведущую роль в мировой добыче Cu, Mo, Au, Ag и Re, образуются в различных геодинамических обстановках: надсубдукционных, коллизионных и постколлизионных (Richards, 2009; Sillitoe, 2010 и др.). Многообразие геодинамических обстановок предполагает вовлечение в рудообразующие процессы различных по своей геохимической природе источников вещества. Их идентификация и оценка роли в генезисе конкретных месторождений порфирового типа относится к одному из наиболее актуальных вопросов в разрабатываемых генетических моделях (Sillitoe, Hart, 1984; Bouse et al., 1999; Shafiei, 2010; Plotinskaya et al., 2017₁; Shen et al., 2018 и др.).

В существующих генетических моделях, описывающих формирование порфировых месторождений, рассматриваются различные источники металлов и летучих компонентов: породы субдуцируемой океанической коры, океанические осадки, метасоматизированная мантия мантийного клина, а также астеносферная мантия и метасоматизированная подкоровая литосферная мантия (Sillitoe, Hart, 1984; Bouse et al., 1999; Shafiei, 2010; Richards, 2011 и др.). Считается, что метасоматизированная мантия мантийного клина играет ведущую роль в поступлении металлов и летучих компонентов в Си-порфировые системы, связанные с надсубдукционной обстановкой (Richards, 2011 и цитируемая литература). Напротив, в коллизионных обстановках, при которых формируются Си–Мо-, Мо- и Аи-порфировые месторождения, значительный вклад принадлежит континентальной коре, однако участие мантийного источника также не исключается.

На территории Урала известно несколько десятков месторождений и рудопроявлений порфирового типа (Грабежев, Белгородский, 1992; Серавкин и др., 2011; Серавкин, Косарев, 2019, Андреев и др., 2018; Минина, Мигачев, 2018; Plotinskaya et al., 2017₂). Главным образом, это Си-, Мо- или Аи-порфировые и Си скарново-порфировые объекты. Их формирование происходило на протяжении длительного периода времени (от силура до позднего карбона) (Грабежев и др., 2017; Tessalina, Plotinskaya, 2017) в обстановках океанических островных дуг, активных континентальных окраин, а также при коллизионных процессах (Plotinskaya et al., 2017_2). Несмотря на обширный комплекс геологических, геохимических и изотопных данных по рудной минерализации и рудогенерирующим породам, вопрос источника/источников вещества порфировых систем Урала остается дискуссионным (Грабежев, 2009; Plotinskaya et al., 2017_1 ; и др.).

Одним из наиболее крупных Au-порфировых месторождений на Урале является Юбилейное (ранее известно как Шекарабулак-II), расположенное на западе Казахстана и открытое в 1961 г. (Беспаев и др., 1997). По данным горнодобывающей компании AO AltynEx на 2015 г., балансовые запасы месторождения по категориям $C_1 + C_2$ составили 41109.5 тыс. т при среднем содержании 2.07 г/т Au, 2.15 г/т Ag и 0.156% Cu, то есть около 85 т Au (AO AltynEx Company, 2015).

К настоящему времени детально охарактеризованы геологическое строение месторождения, минеральный и химический состав метасоматитов и руд (Нарвайт и др., 1974; Абдулин и др., 1976; Shatov et al., 2014; Плотинская и др., 2018; Плотинская, 2020 и др.), изучены петрогеохимические особенности рудоносных гранитоидов (Грабежев, Белгородский, 1992), проведены изотопно-геохимические исследования (Nd, Sr, δ^{18} O, δ^{13} C и δ^{34} S) рудных и жильных минералов, а также рудоносных гранитоидов (Грабежев и др., 1989; Грабежев, 2009; Shen et al., 2018).

На основе результатов этих исследований сделано предположение, что формирование рудоносных расплавов происходило на границе верхней мантии и континентальной коры (менее 40 км) и связано с первоначальным плавлением ювенильного мантийного вещества, которое сопровождалось процессами фракционной кристаллизации и контаминацией расплавов веществом древней коры (Грабежев, 2009; Shen et al., 2018). В то же время роль мантийного и корового источников вещества, принимавших участие непосредственно в рудообразующих процессах, исследователями не рассматривается.

В современных исследованиях месторождений порфирового типа для идентификации источников рудных компонентов применяется широкий спектр методов изотопной геохимии, включая Pb—Pb метод. Изучение Pb—Pb изотопных характеристик порфировой минерализации является одним из наиболее эффективных подходов, позволяющих надежно выявлять генетические связи между магматическими породами и рудами и определять роль мантийных и коровых источников в их генезисе (Bouse et al., 1999; Kouzmanov et al., 2009; Shafiei, 2010; Borba et al., 2016; Huston et al., 2016; Plotinskaya et al., 2017, и др.).

В настоящей работе для идентификации источника/источников свинца и серы и оценки их роли в формировании Au-порфирового месторождения Юбилейное проведено комплексное изучение изотопного состава Pb и S в пирите рудной минерализации, а также Pb-Pb изотопных характеристик рудоносных гранитоидов. Изотопный анализ свинца выполнен с помощью метода многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в его высокоточном варианте (MC-ICP-MS). Этот метод позволяет фиксировать малые (0.05-0.1%) вариации изотопных отношений Рb в геологических объектах, выявлять на их фоне корреляционные зависимости и надежно проводить сопоставление Pb-Pb изотопных характеристик руд и магматических пород.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Юбилейное расположено на юге Магнитогорской вулканогенной мегазоны Урала в Западно-Мугоджарской зоне (фиг. 1а). В районе месторождения наиболее широко распространены ранне-среднедевонские вулканиты толеитовой серии (мугоджарская свита), перекрытые среднедевонскими вулканогенно-осадочными породами островодужной серии (фиг. 1б). Вулканогенные толщи прорваны позднедевонско-раннекаменноугольными интрузиями основного, среднего и кислого составов, выделяемыми в айрюкский комплекс (Нарвайт и др., 1974; Абдулин и др., 1976; Грабежев, 2009: Shatov et al., 2014). Рудная минерализация ассоциирует с небольшим (диаметр около 400 м) штоком плагиогранит-порфиров с возрастом 374 \pm 3 млн лет (Грабежев, 2014). По своим геохимических характеристикам (средние содержания $Rb = 46 \pm 22$, $Nb = 5.6 \pm 1.5$, $Y = 9.6 \pm 2.2$ и Ta = 1.1 ± 0.6 мкг/г) породы близки к гранитоидам, формирующимся как в коллизионных обстановках, так и в обстановках вулканических островных дуг (Plotinskaya et al., 2017₂; Shen et al., 2018; наши неопубликованные данные).

Согласно имеющимся геотектоническим реконструкциям для Южного Урала, формирование месторождения Юбилейное могло происходить в обстановке зрелой океанической островной дуги или в условиях ранней стадии ее коллизии с Восточно-Европейским континентом (Пучков, 2010; Самыгин, Буртман, 2009 и др.).

Рудная минерализация представлена кварцсульфидными и сульфидными прожилками мощностью 0.5—1 см, которые образуют штокверковые зоны, приуроченные, главным образом, к экзо- и эндоконтактам интрузии. Среди рудных минералов преобладают пирит, халькопирит, магнетит. В подчиненном количестве присутствуют борнит, молибденит, арсенопирит, сфалерит, галенит, самородное золото. К редким минералам относятся



Фиг. 1. а – положение золото-порфирового месторождения (Казахстан) на тектонической схеме Южного Урала; б – геологическая схема строения месторождения Юбилейное по (Нарвайт и др., 1974). 1 – мезокайнозойские отложения; 2 – Предуральский краевой прогиб; 3 – сиалические (а) и вулканические (б) мегазоны Южного Урала (ЗУ – Западно-Уральская; М – Магнитогорская; ВУ – Восточно-Уральская вулканогенная; ЗаУ – Зауральская); 4 – границы мегазон Южного Урала; 5 – базальты, андезиты, долериты (D₁₋₂); 6 – гранитоиды (а – биотитовые плагиогранит-порфиры, б – биотит-амфиболовые плагиогранит-порфиры) айрюкского интрузивного комплекса (D₃–C₁); 7 – рудный штокверк.

шеелит, сульфосоли, сульфотеллуриды Ві и Рb. Формирование рудной минерализации происходило в течение двух стадий: ранней кварц-магнетит-гематитовой и поздней халькопирит-пиритовой (Абдулин и др., 1976; Плотинская и др., 2018; Плотинская, 2020).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изученные образцы

Изучение изотопного состава свинца и серы проведено в пирите из поздней халькопирит-пиритовой минерализации с самородным золотом. Пирит выделен из маломощных (0.5–1 см) кварцевых и кварц-карбонатных прожилков, локализованных как в рудоносных гранитоидах, так и в базальтах (фиг. 2a, г).

В пирите присутствуют многочисленные микровключения магнетита, халькопирита, галенита (фиг. 2д), а также сульфосолей Ві и Рb (Плотинская, 2020). Проанализированные фракции полевых шпатов были представлены плагиоклазом олигоклаз-андезитового состава из плагиогранит-порфиров, которые слагают основной объем массива, а также калиевым полевым шпатом из поздних гранитных микропегматитовых жил (фиг. 26, в). В изученных плагиогранит-порфирах присутствуют признаки метасоматического изменения, которые, прежде всего, выражаются в серицитизации и альбитизации вкрапленников плагиоклаза (фиг. 2е). Наиболее интенсивно эти процессы проявлены в образце Юб-1105/452.

Аналитические методы

Изучение изотопного состава Pb и S проведено в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН.

Изотопный анализ Рb выполнен для мономинеральных фракций пирита и полевых шпатов рудоносных гранитоидов. Масса навесок составляла 0.02–0.03 г для пирита и 0.05–0.07 г для полевых шпатов. Перед химическим разложением пирит и полевые шпаты обрабатывались слабым раствором азотной кислоты (3 и 10% соответственно) для удаления с поверхности зерен примесного свинца. Химическая подготовка проб, а также хроматографическое выделение Pb проводились согласно методике, описанной в работе (Чугаев и др., 2013). Полученные после ионообменной хроматографии препараты свинца растворялись в 3% HNO₃. Величина холостого опыта химической процедуры не превышала 0.1 нг Pb.



Фиг. 2. Макро- (а, б, в) и микрофотографии (г, д, е) рудной минерализации и гранитоидов золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан).

а – кварцевый прожилок с сульфидной минерализацией в базальтах (обр. Юб-1121/300); б – плагиогранит-порфиры (обр. Юб-1105/452); в – гранитный микропегматит в плагиогранит-порфире (обр. Юб-1121/337); г – вкрапленность пирита в жильном кварце, отраженный свет (обр. Юб-1121/374); д – микровключения галенита и сфалерита в пирите, BSE-изображение (обр. Юб-1121/351); е – вкрапленники плагиоклаза среди кварц-полевошпатовой основной массы плагиогранит-порфира (проходящий свет, николи скрещены) (обр. Юб-1105/628).

Ру – пирит, Gn – галенит, Sp – сфалерит, Pl – плагиоклаз, Mu – мусковит.

Масс-спектрометрические измерения выполнены на многоколлекторном масс-спектрометре NEPTUNE в режиме "wet plasma" согласно методике (Чернышев и др., 2007). Анализировались растворы с концентрацией Pb 100-400 нг/г. Непосредственно перед измерением растворы трассировались таллием. Учет эффекта приборной масс-дискриминации осуществлялся путем нормирования измеренных отношений Pb по опорному отношению 205 Tl/ 203 Tl = 2.3889 ± 1 с использованием экспоненциального закона. Правильность получаемых Pb-Pb данных контролировалась по результатам параллельных анализов стандарта изотопного состава Pb SRM-981 и стандартных образцов горных пород AGV-2 и BCR-1 Геологической службы США. Итоговая погрешность (± 2 SD) из-мерения отношений ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb и 208 Pb/ 204 Pb не превышала $\pm 0.02\%$.

Изотопный анализ серы проводился в пробах пирита массой ~0.14 мг. Перевод серы в газообразную форму SO₂ осуществлялся с помощью элементного анализатора FlashHT 1112 при 1020°C в реакторе, заполненном Cu⁰ и WO₃. Образцы и стандарты в оловянных капсулах последовательно вводились в реактор с помощью автосэмплера. Изотопный состав серы в газе SO₂ измерялся методом CF-IRMS на масс-спектрометре DELTAV+ (Finnigan). Калибровка величин δ^{34} S проводилась относительно трех международных стандартов IAEA-S-1 (-0.3‰), IAEA-S-3 (-32.55‰) и NBS-127 (+21.1‰), которые анализировались одновременно с анализом образцов. Полученные результаты выражены в международной шкале V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite):

$$\delta^{34} \mathbf{S}_{o\delta p} = \left[\left({}^{34} \mathbf{S} \middle/ {}^{32} \mathbf{S}_{o\delta p} \middle/ \left({}^{34} \mathbf{S} \middle/ {}^{32} \mathbf{S} \right)_{\text{VCDT}} - 1 \right] \times 1000.$$

Воспроизводимость результатов в серии параллельных определений стандартных образцов составляла $\pm 0.25\%$ ($\pm 1\sigma$).

С целью вычисления начальных изотопных отношений Pb в тех же навесках мономинеральных фракций, для которых измерялся изотопный состав Pb, получены данные о концентрациях Pb, Th и U. Измерения содержаний этих элементов проведены методом ICP-MS из растворов на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP SQ ICP-MS (Thermo Scientific) в лаборатории изотопного и элементного анализа ИГиНТ КФУ. Погрешность определения содержания Pb, Th и U в пробах, оцененная по результатам систематических анализов стандартных образцов горных пород BHVO-2 и AGV-2 Геологической службы США, не превышала $\pm 3\%$ (± 2 SD).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Измеренные величины изотопных отношений Pb, значения $\delta^{34}S$, а также данные о содержании Pb, Th и U в пирите и полевых шпатах приведены в табл. 1.

U—Th—Pb-систематика пирита и полевых шпатов гранитоидов

Изотопный состав Pb. а также данные о концентрациях Pb. Th и U были получены для шести проб пирита из рудного штокверка и четырех проб полевых шпатов рудоносных гранитоидов месторождения Юбилейное. Пириты из сульфидных прожилков в целом характеризуются высоким содержанием Pb, которое изменяется в широком диапазоне от 9.8 до 1840 мкг/г. Столь значительная неоднородность изученных образцов пирита по содержанию Рь обусловлена неравномерным присутствием в минерале микровключений сульфотеллуридов свинца и висмута (Плотинская, 2020), а также галенита (фиг. 2д). Концентрации Th и U в пирите, напротив, оказались низкими. Для большинства образцов содержание Th находится ниже предела обнаружения, тогда как максимальное значение составило 0.03 мкг/г. Содержание U ненамного выше предела обнаружения и лежит в интервале значений от 0.01 до 0.07. Варьирующие высокие концентрации Рь при низких и достаточно выдержанных содержаниях Th и U определяют низкие величины отношений ²³²Th/²⁰⁴Pb и ²³⁸U/²⁰⁴Pb, которые не превышают 0.007 и 0.052 соответственно. С учетом этих данных величина коррекции измеренных значений изотопных отношений ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb на возраст 374 млн лет не превышает 0.02%, т.е. находится в пределах аналитической погрешности измерения этих отношений.

Полевые шпаты рудоносных гранитоидов обладают типичными для этих минералов содержаниями Pb, варьирующими от 9.1 до 53 мкг/г. Максимальное значение получено для фракции калиевого полевого шпата, отобранного из позднего гранитного микропегматита. Измеренные концентрации Th и U изменяются от 0.3 до 2.5 и от 0.6 до 2.1 мкг/г соответственно. Повышенные содержания Th и U, в свою очередь, определяют высокие значения ²³²Th/²⁰⁴Pb и ²³⁸U/²⁰⁴Pb отношений в полевых шпатах. При этом значения ²³²Th/²⁰⁴Pb изменяются в узких пределах (2.1–3.1), тогда как для ²³⁸U/²⁰⁴Pb отношения диапазон в несколько раз шире – от 1.3 до 15. Как следствие, величина коррекции отношений ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb на возраст 374 млн лет для всех образцов полевых шпатов значительно превышает аналитическую погрешность и достигает 0.15 и 5% соответственно. После коррекции изотопный состав Рb в полевых шпатах оказался более однородным, а величины изотопных отношений изменяются в диапазонах: для ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb – 18.43–18.49, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb - 15.652-15.659, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb - 38.351-38.357. При этом геохимически значимыми вариациями (т.е. превышающими погрешность анализа) являются только вариации отношения ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb. В случае отношений ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb разброс значений, оцененный величиной коэффициента вариации, равен или меньше аналитической погрешности. Несмотря на столь малый масштаб вариаций, из полученных Pb—Pb-данных видно, что наиболее радиогенным первичным изотопным составом свинца по содержанию изотопа ²⁰⁶Pb обладают поздние пегматоидные жилы, тогда как в рудоносных плагиогранит-порфирах величины отношения ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb систематически ниже и лежат в узком интервале от 18.425 до 18.443, для которого различие крайних значений составляет всего 0.05%.

Величины $\delta^{34}S$ в пирите

Изотопный состав серы в изученных пробах пирита относительно однороден. Для этого минерала получены высокие положительные значения δ^{34} S, изменяющиеся от +7.6 до +9.7‰. При этом не обнаруживается какой-либо корреляции между значением δ^{34} S в пирите и геологической и/или минералогической характеристиками образца. Приведенные в настоящей работе данные согласуются с ранее опубликованными результатами аналогичных исследований (Грабежев и др., 1989), согласно которым значения δ^{34} S для пирита из рудного штокверка месторождения Юбилейное варьируют от +8.5 до +9.0‰ (3 образца).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Источники Pb в рудах и породах

Совмещение в пространстве руд и гранитоидов на месторождении Юбилейное позволяет предполагать их генетическую связь и наличие для них единого источника вещества (Грабежев, 2009; Shatov et al., 2014 и другие). В связи с этим представляет интерес сопоставить изотопный состав Рь руд с таковым в гранитоидах и оценить роль кислых магматических расплавов в поступлении Рь в минералообразующую систему месторождения. На фиг. 3 видно, что пирит из рудного штокверка и плагиоклаз плагиогранит-порфиров весьма близки по изотопному составу Pb. Часть точек пирита попадает в поле точек рудоносных гранитоидов. Однако, несмотря на близость изотопных отношений Pb руд и магматических пород и малый масштаб вариаций, вполне отчетливо проявлены и различия. Они выражаются в том, что точки рудного свинца систематически смещены левее поля изотопного состава Pb гранитоидов и на обеих диаграммах формируют короткие тренды, которые по своему положению могут быть интерпретированы как тренды смешения. Соотношение трендов и полей изотопного состава Рь гранитоидов свидетельствует о том, что кислые магматические расплавы выступали одним из источников свинца в рудах, и их вклад был определяющим. В то же время устанавливается поступление Pb и из другого источника. Его вклад был незначителен, и свинец в нем обладал пониженным

ЧУГАЕВ и др.

| Номер образца | Характеристика | Рb, мкг/г | Th, мкг/г | U, мкг/г | ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb | ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb | $\delta^{34}S$ |
|---------------------------------|--|-----------|-----------|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| Золото-порфировая минерализация | | | | | | | | |
| Ю-1105/430 | Пирит, прожилок пирит- халькопиритового состава в плагиограно- диоритах | 275 | <ПО | 0.010 | 18.4207 | 15.6562 | 38.3583 | +8.4 |
| Ю-1105/470 | То же | 54 | <ПО | 0.015 | 18.4344 | 15.6554 | 38.3493 | +9.2 |
| Ю-1121/300 | Пирит, кварцевый про- жилок с пиритом, халь- копиритом, хлоритом и эпидотом в базальтах | 9.8 | <ПО | 0.008 | 18.4221 | 15.6547 | 38.3469 | +9.7 |
| Юб-1121/351 | То же | 278 | 0.03 | 0.034 | 18.4161 | 15.6578 | 38.3586 | +7.6 |
| Юб-1121/365 | Пирит, карбонат-пири- товый прожилок в пла- гиогранодиоритах | 755 | 0.012 | 0.069 | 18.4126 | 15.6587 | 38.3612 | +8.7 |
| Юб-1121/374 | Пирит, кварц-пиритовые прожилки в долеритах | 1840 | <ПО | 0.037 | 18.4102 | 15.6564 | 38.3520 | +8.8 |
| Рудоносные гранитоиды | | | | | | | | |
| Юб-1105/452 | Плагиоклаз, плагиогра- нит-порфиры | 9.1 | 0.29 | 2.1 | 19.3179 | 15.7007 | 38.3946 | |
| Юб-1105/628 | То же | 36 | 1.4 | 0.74 | 18.5218 | 15.6624 | 38.4052 | |
| Юб-1121/336 | То же | 16.6 | 0.55 | 0.64 | 18.5774 | 15.6614 | 38.3915 | |
| Юб-1121/337 | КПШ, гранитные мик- ропегматиты | 53 | 2.5 | 1.2 | 18.5802 | 15.6639 | 38.4136 | |

Таблица 1. Результаты изучения изотопного состава Рb и S в сульфидах из золото-порфировой минерализации месторождения Юбилейное и в полевых шпатах рудоносных гранитоидов

Примечание. В таблице приведены измеренные значения изотопных отношений Рb. <ПО – ниже предела обнаружения.

содержанием изотопа ²⁰⁶Pb и, напротив, повышенными содержаниями изотопов ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb.

Согласно модели Стейси-Крамерса (Stacey, Kramers, 1975), источник вещества руд и магматических расплавов месторождения Юбилейное характеризовался повышенными относительно среднекоровых значений величинами $\mu_2 (^{238}U/^{204}Pb) =$ = 9.92 ± 0.01 и ω_2 (²³²Th/²⁰⁴Pb) = 38.03 ± 0.10. При этом величины Рb-Рb модельного возраста (Тм = = 260-280 млн лет), отражающего предполагаемое время отделения Pb от U-Th-Pb-изотопной системы источника, оказались в среднем на 100 млн лет моложе геологического возраста месторождения. Это расхождение свидетельствует о том, что незадолго до отделения Pb в результате магматических и рудообразующих процессов от U-Th-Рb-системы произошло изменение (повышение) U/Pb-отношения в источнике, например, в результате метасоматического или метаморфического преобразования пород коры.

На графиках точка, отвечающая КПШ поздних пегматоидных жил, расположена правее поля рудоносных плагиогранит-порфиров. Наблюдаемое соотношение изотопного состава Рb пород позволяет заключить, что изученные гранитоиды имели общий по U–Th–Pb-характеристикам источник магматических расплавов. В этом случае сдвиг по отношению ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb в гранитных микропегматитах объясняется накоплением изотопа ²⁰⁶Pb в источнике за время, отделяющее формирование штока плагиогранит-порфиров и секущих его гранитных микропегматитовых жил. Основываясь на таком допущении, можно оценить продолжительность эволюции изотопного состава Pb в источнике, приняв в качестве величины μ_2 в нем значение 9.92 и Δ (²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb) = 0.061. Из проведенных расчетов следует, что формирование поздних гранитных микропегматитовых жил было оторвано от плагиогранит-порфиров не более чем на 40 млн лет.

На фиг. 4 показаны среднекоровая эволюционная кривая по модели Стейси-Крамерса и кривые эволюции изотопного состава Pb в различных коровых резервуарах Земли по модели Зартмана-Доу (Zartman, Doe, 1981). Для сравнения также нанесены поля изотопного состава рудного Pb силурийских эпитермальных и порфировых месторождений Восточно-Уральской вулканогенной мегазоны и раннедевонских Си-порфировых месторождений Магнитогорской мегазоны (Plotinskaya et al., 2017₁; Чугаев и др., 2019). Их формирование связано с разновозрастными океаническими островными дугами. Дополнительно приведены Pb–Pb данные и для надсубдукционных позднепалеозойских (D_3-C_1) гранитоидов Челябинского плутона (Восточно-Уральская мегазона) (Plotinskaya et al., 2017₁) и близкого к ним по возрасту золоторудного месторождения Миндяк (Магнитогорская мегазона), локализованного среди пород черносланцевой формации (Чугаев, Знаменский, 2018). Последние показывают Pb–Pb изотопные характеристики регионального корового резервуара для Южного Урала на позднедевонско–раннекаменноугольный период, к которому по возрасту близко и месторождение Юбилейное.

На обоих графиках точки изотопного состава Рb-руд и гранитоидов месторождения Юбилейное образуют компактные поля (фиг. 4а, б). На диаграмме с "ураногенными" изотопами Pb (фиг. 4б) точки расположены вблизи верхнекоровой эволюционной кривой, тогда как на графике в координатах ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (фиг. 4а) они лежат выше среднекоровой кривой и кривых коровых резервуаров (верхней коры и орогена). Точки, отвечающие месторождению Юбилейное, расположены за пределами полей изотопного состава Pb Си-порфировых и эпитермальных месторождений Восточно-Уральской вулканогенной и Магнитогорской мегазон, для которых предполагается участие мантийного источника (Грабежев, 2009; Plotinskaya et al., 2017₁). При этом месторождение Юбилейное обладает схожими Pb-Pb изотопными характеристиками с надсубдукционными гранитоидами Челябинского плутона и золоторудной минерализацией месторождения Миндяк, в которых свинец имеет преимущественно коровое происхождение.

Отмеченные выше особенности, а также величины модельных параметров (μ_2 , ω_2) указывают на то, что свинец руд и пород месторождения Юбилейное имел коровый источник. В свою очередь, соотношение полей изотопного состава Рb месторождения Юбилейное и порфирово-эпитермальных месторождений Восточно-Уральской и Магнитогорской мегазон свидетельствуют о преобладающей роли корового свинца в формировании Аи-порфировой минерализации. Данный вывод согласуется с результатами Sm-Nd изучения рудоносных плагиогранит-порфиров и их петрохимическими (низкие концентрации Cr (7-12 мкг/г) и Ni (8-15 мкг/г), низкое Nb/Ta = 8.1-8.7) характеристиками (Грабежев, 2009; Shen et al., 2018). Полученные для них отрицательные значения єNd_t (-2.6...-2.9) и протерозойские (1.3-1.4 млрд лет) модельные (T_{DM2}) Nd-возрасты (Shen et al., 2018) свидетельствуют о формировании гранитоидных расплавов в результате плавления протерозойской коры.



Фиг. 3. Рb—Рb диаграммы для изотопного состава Pb пирита и полевых шпатов гранитоидов золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан). На диаграммах приведены скорректированные на возраст 374 млн лет значения изотопных отношений Pb. Серым цветом показан тренд изотопного состава рудного Pb, пунктирной линией — поле изотопного состава Pb плагиоклазов плагиогранит-порфиров рудоносного штока, аналитические погрешности: для пирита — $\pm 0.01\%$ (SD), для полевых шпатов — $\pm 0.015\%$ (SD).

Источники серы

Для месторождения Юбилейное установлен узкий диапазон вариаций величин δ^{34} S (+7.6... +9.7‰), что типично для порфировых месторождений различных регионов мира, (He et al., 2020; Hutchison et al., 2020). На Южном Урале в пределах отдельных порфировых месторождений вариации величин δ^{34} S также не превышают 2–3‰, однако сами эти величины (-1.5...+5.7‰) существенно ниже установленных для месторождения Юбилейное (Грабежев и др., 1989). Таким образом, для месторождения Юбилейное характерна не только гомогенность изотопных характеристик се-



Фиг. 4. Рb—Рb диаграммы для порфировых и эпитермальных месторождений и пород Южного Урала. На диаграммах приведены скорректированные на возраст месторождений значения изотопных отношений Pb. S-К — среднекоровые эволюционные кривые по модели Стейси-Крамерса (Stacey, Kramers, 1975), сплошные линии — кривые эволюции изотопного состава Pb в коровых геохимических резервуарах Земли по модели Зартмана-Доу (Zartman, Doe, 1981).

ры, которая определяется ее флюидным переносом (Дубинина и др., 2010), но и повышенные величины δ^{34} S. необычные на фоне месторожлений-аналогов. Если процесс флюидного переноса рудных компонентов для месторождений порфирового типа не вызывает сомнений, то механизм, приводящий к отложению сульфидов, обогащенных изотопом ³⁴S, требует обсуждения, поскольку возможны, как минимум. два варианта возникновения подобных изотопных характеристик серы. Принципиально эти варианты отличаются ролью вмещающих пород как одного из источников серы в рудообразующем флюиде. Изотопно-утяжеленная восстановленная сера в рудообразующей системе может являться либо продуктом вовлечения серы из окружающих пород, либо результатом изменения окислительно-восстановительных условий в процессе эволюции флюидной системы.

В первом случае, при несущественной роли процессов окисления-восстановления серы во время ее экстракции и дальнейшей эволюции флюидной системы, можно оценить примерное количество серы, извлеченной из окружающих пород. При величине δ^{34} S магматогенного источника серы, близкой к нулевым значениям, и величине δ^{34} S для серы вмещающих девонских вулканогенноосадочных пород, соответствующей изотопному составу серы девонского морского сульфата (23% с, Canfield, Farquhar, 2009), необходимо вовлечение во флюид около 40% серы из окружающих пород, чтобы обеспечить наблюдаемый диапазон величин δ^{34} S в сульфидах месторождения Юбилейное.

Альтернативный вариант подразумевает изменение степени окисления серы на разных этапах эволюции флюидной рудообразующей системы. При отсутствии участия серы окружающих пород, возможность формирования сульфидных минералов с высокими величинами $\delta^{34}S$ будет зависеть от формы нахождения серы в магматическом расплаве, которая определяется, прежде всего, фугитивностью кислорода. Если fO2 превышает значения, определяющие сульфид-сульфатный барьер (Markl et al., 2010), в расплаве преобладает окисленная сера. В этом случае отделение флюида, содержащего SO₂ с изотопным составом серы δ^{34} S(SO₂)⁰, и дальнейшее его остывание с возрастанием отношения H₂S/SO₂ (Rye, 2005; Richards, 2011) не сможет привести к появлению величин δ³⁴S сульфидной серы, превышающих исходные значения $\delta^{34}S(SO_2)^0$. Поскольку изотоп ³⁴S во всем интервале температуры распределяется в пользу окисленной формы серы (Eldridge et al., 2016), осаждающиеся из такого флюида сульфиды обычно имеют нулевые или небольшие отрицательные значения $\delta^{34}S$ (Rye, 2005; Richards, 2011 и др.).

Однако если fO_2 обеспечивает нахождение серы в расплаве в виде частицы S²⁻, а во флюид уходит сера в виде SO₂, ситуация может оказаться обратной. В момент отделения флюида происхо-

дит фракционирование серы, определяемое температурой процесса, в результате чего значения $\delta^{34} S(SO_2)^0$ могут варьировать в довольно широких пределах. На фиг. 5 представлен расчет величин $\delta^{34}S(SO_2)^0$ в зависимости от температуры отделения флюида и исходного изотопного состава магматогенной серы (для расчета выбраны исходные величины $\delta^{34}S = 0, +2$ и +4%). Вертикальным пунктиром ограничена область значений $\delta^{34}S$, наблюдаемых в сульфидах месторождения Юбилейное. Как следует из расчета, проведенного с использованием термометрических зависимостей (Eldridge et al., 2016), при нулевых значениях δ^{34} S магматогенной серы отделение флюида могло происходить в интервале 300-370°С. При магматогенной сере с величиной $\delta^{34}S = +2\%$ флюид мог отделяться при 370–480°C, а с величиной $\delta^{34}S = +4\%$ – уже при 480-670°С. В данной модели предполагается, что при остывании флюида происходит быстрая смена физико-химических условий, в результате чего практически вся окисленная сера восстанавливается количественно и не претерпевает последующего обмена с другими серосодержащими фазами. Этот механизм был предложен при изучении изотопных вариаций серы в рудных сульфидах месторождения Акчатау (Дубинина и др., 1995). Его реализация несомненно требует выполнения ряда условий, прежде всего, преобладания в магматическом расплаве S^{2-} .

Низкое содержание серы в апатите из гранитов штока Юбилейный и, напротив, высокое в биотите (Грабежев, Воронина, 2012) дает основание полагать, что преобладающей формой серы в расплаве была S²⁻ (Tang et al., 2020). В свою очередь, инфильтрация флюида в прогретые окружающие породы основного состава, содержащие значительное количество двухвалентного железа, должна приводить к абиогенному восстановлению сульфата, т.е. количественному переводу всей окисленной серы, содержашейся во флюиде, в восстановленную форму (Canfield, Farquhar, 2009). Таким образом, описанный выше механизм возникновения повышенных величин δ^{34} S в сульфидах мог быть реализован при формировании месторождения Юбилейное.

Необходимо отметить, что нельзя полностью исключать и комбинации двух вышерассмотренных механизмов формирования сульфидов с высоким δ^{34} S на месторождении. При формировании рудного штокверка в толеитовых базальтах при термогенном восстановлении серы могла происходить ее частичная экстракция из вмещающих пород. Аналогичный процесс обычно имеет место при термогенном восстановлении сульфата морской воды в конвективных гидротермальных системах (Дубинина и др., 2020).

На участие в рудообразующих процессах вещества, поступающего из немагматогенного источника, указывает связь величин δ^{34} S с изотопными отношениями ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb и ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (фиг. 6а, б).



Фиг. 5. Расчетные линии изменения величины $\delta^{34}S(SO_2)^0$ в зависимости от температуры отделения магматогенного флюида. Цифры на линиях – исходные величины $\delta^{34}S$ магматогенной серы. Пунктир – диапазон величин $\delta^{34}S$ в сульфидах месторождения Юбилейное. Расчет проведен по уравнениям согласно (Eldridge et al., 2016).

Из направления согласованного изменения этих величин следует, что изотопный состав серы в этом источнике должен характеризоваться величиной δ^{34} S < 7.6 ‰. Положение Pb—Pb трендов на изотопных диаграммах (фиг. 4a, б) предполагает, что дополнительное поступление Pb происходило из источника с высокими величинами μ_2 (>9.94) и ω_2 (>38.2).

Роль корового источника в формировании золоторудной минерализации

Золотоносная порфировая минерализация на большинстве месторождений связана с кислыми расплавами известково-щелочного и субщелочного состава, образование которых происходило в коллизионных или надсубдукционных (андийский тип) обстановках в результате плавления континентальной коры. По сравнению с типичными надсубдукционными Си-порфировыми месторождениями океанических островных дуг, флюид в таких порфировых системах имеет более окисленное состояние, что способствует переносу Аи от обогащенного рудными компонентами источника и отложению его на средних и верхних уровнях литосферы (Richards, 2011). При этом в результате взаимодействия рудоносных расплавов и флюидов с вмещающими породами вовлекается вещество континентальной коры, что доказано результатами свинцово-изотопного изучения Cu-(Au)-Мо-порфировых месторождений, расположенных в различных регионах мира и разли-



Фиг. 6. Сопоставление величин δ^{34} S и изотопных отношений ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb (а) и ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb (б) пирита из золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан).

На диаграммах приведены скорректированные на возраст 374 млн лет значения изотопных отношений Pb. Серым цветом показаны тренды δ^{34} S и изотопных отношений 207 Pb/ 204 Pb и 208 Pb/ 204 Pb. Аналитические погрешности ($\pm 0.01\%$, SD) указаны для изотопных отношений Pb. Для δ^{34} S погрешность меньше размера значка.

чающихся по возрасту и геотектоническим обстановкам образования (Kouzmanov et al., 2009; Чугаев и др., 2013; Borba et al., 2016; Zang et al., 2016 и др.). В качестве корового источника свинца в таких исследованиях, как правило, рассматривается континентальная кора тектонического блока, вмещающего месторождение. Участие вещества обогащенного мантийного источника также устанавливается, хотя его вклад в общий баланс поступления свинца имеет подчиненное значение. Отличительной же особенностью месторождения Юбилейное является доминирующая роль именно корового источника для рудного и магматического свинца. Этот вывод, а также имеющиеся геохимические и изотопно-геохимические характеристики рудоносных гранитов, которые близки к синколлизионным гранитоидам, дают основание заключить, что формирование месторождения Юбилейное связано с началом развития на Южном Урале в позднедевонское время коллизионных процессов.

204

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобшение комплекса имеюшихся изотопных данных для руд и пород Аи-порфирового месторождения Юбилейное, включая результаты настояшей работы, позволяет заключить следующее.

1) Поступление Рb в Аи-порфировую систему месторождения Юбилейное, главным образом, происходило из кислых магм, сформировавших плагиогранит-порфиры. Pb-Pb изотопные данные напрямую подтверждают единство источника вещества руд и рудоносных гранитоидов, что согласуется с предложенной ранее моделью генезиса месторождения Юбилейное (Грабежев, 2009). В то же время впервые установлено также вовлечение в рудообразующие процессы свинца и из другого источника, которым могли являться вмещающие породы. Однако вклад этого источника в общий баланс рудного свинца был минимален.

2) Формирование рудогенерирующих гранитоидных расплавов происходило за счет плавления относительно древней (позднедокембрийской) континентальной коры, в составе которой присутствовали метаморфические породы.

Послелний вывол не согласуется с прелставлениями о генерации рудоносных расплавов на границе верхней мантии и континентальной коры за счет плавления базитового субстрата (Грабежев, 2009; Shen et al., 2018). Полученные нами результаты, напротив, свидетельствуют о доминирующей роли в генезисе Au-порфировой минерализации корового источника, в качестве которого рассматривается позднедокембрийская кора. Ее плавление могло быть вызвано коллизионными процессами, начало которых приходится в регионе на позднедевонско-раннекаменноугольное время (Пучков, 2010, Самыгин, Буртман, 2009). В свою очередь, изотопные свидетельства существенного вклада ювенильного мантийного вещества отсутствуют.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-05-00344 (изучение изотопного состава S и Pb), а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по договору № 14. Y26.31.0029 в рамках реализации постановления Правительства Российской Федерации № 220 (геохимическое изучение минералов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абдулин А.А., Байдильдин Э.А., Касымов М.А. Матвиенко В.Н., Тапалов Е.Д., Тельгузиев А.Т. Металлогения Мугоджар. Алма-Ата: Наука КазССР, 1976. 280 с.

Андреев А.В., Гирфанов М.М., Куликов Д.А., Мигачёв И.Ф., Минина О.В., Авилова О.В., Красносельских А.А., Старостин И.А., Черемисин А.А. Рудные районы с меднопорфировым оруденением – перспективная минерально-сырьевая база меди Южного Урала // Отечественная геология. 2018. № 4. С. 3-17.

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ Nº 3 том 63

Беспаев Х.А., Глоба В.А., Абишев В.М., Гуляева Н.Я. Месторожления золота Казахстана. Справочник. Алматы: Информационно-аналитический центр геологии, экологии и природных ресурсов Республики Казахстан, 1997. 232 c.

Годовой отчет за 2015 г. AO AltynEx Company. 2015. 43 с. https://kase.kz/files/emitters/ATEC/atecp_2015_ rus.pdf. Последнее обрашение 01.05.2020.

Грабежев А.И. Sr-Nd-COHS изотопно-геохимическая характеристика медно-порфировых флюидномагматических систем Южного Урала: вероятные источники вещества // Литосфера. 2009. № 6. С. 66-89.

Грабежев А.И., Воронина Л.К. Сера в апатите из пород медно-порфировых систем Урала // Ежегодник-2011. 2012. Тр. ИГГ УРО РАН. Вып. 159. С. 68–70.

Грабежев А.И. Юбилейное Си–Аи порфировое месторождение (Южный Урал, Россия): SHRIMP-II U-Рb возраст циркона и изотопно-геохимические особенности рудоносных гранитоидов // ДАН. 2014. Т. 454. № 3. C. 315-318.

Грабежев А.И., Белгородский Е.А. Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. 1992. 199 с.

Грабежев А.И., Сотников В.И., Чащухина В.А. Изотопный состав серы сульфидов медно-порфировых месторождений Урала // Геохимия. 1989. № 10. С. 1508-1511.

Грабежев А.И., Шардакова Г.Ю., Ронкин Ю.Л., Азовскова О.Б. Систематика U-Pb возрастов цирконов из гранитоидов медно-порфировых месторождений Урала // Литосфера. 2017. Т. 17. № 5. С. 113-126.

https://doi.org/10.24930/1681-9004-2017-17-5-113-126

Дубинина Е.О., Иконникова Т.А., Чугаев А.В. Неоднородность изотопного состава серы пирита на месторождении Сухой Лог и определяющие ее факторы // ДАН. 2010. Т. 435. № 6. С. 786-790.

Дубинина Е.О., Суворова В.А., Шаповалов Ю.Б. Изотопы серы в рудогенезе месторождения Акчатау (Казахстан) // Геохимия. 1995. Т. 341. № 1. С. 102–105.

Дубинина Е.О., Бортников Н.С., Ставрова О.О., Коссова С.А. Изотопное фракционирование серы при формировании сульфидов субмаринных гидротермальных систем на примере полей Логачев, Красное и Рэйнбоу (САХ) // Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 5. С. 391-413.

Минина О.В., Мигачёв И.Ф. Медно-порфировые провинции и зоны Южного Урала (прогнозно-металлогеническое районирование) // Отечественная геология. 2018. № 4. C. 3-17.

Нарвайт Г.Э., Руденко Б.М., Мирошниченко Л.А., Жуков Н.М. Медное оруденение Мугоджар. Алма-Ата: Наука КазССР, 1974. 174 с.

Плотинская О.Ю. Минералогия благородных металлов в рудах золото-порфирового месторождения Юбилейное (Казахстан) // Минералогия. 2020. Т. 6. № 3. C. 44–53.

Плотинская О.Ю., Бакшеев И.А., Минервина Е.А. Распределение РЗЭ в шеелите золото-порфирового месторождения Юбилейное (Ю. Урал) по данным LA-ICPMS // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 4. C. 401–410.

Пучков В. Н. Геология Урала и Приуралья (актуальные вопросы стратиграфии, тектоники и металлогении) / Уральский геологический журнал. 2010. № 3. С. 80-84. Самыгин С.Г., Буртман В.С. Тектоника Урала: сравнение с Тянь-Шанем // Геотектоника. 2009. №. 2. С. 57-77.

Серавкин И.Б., Косарев А.М. Южный Урал и Рудный Алтай: сравнительный палеовулканический и метал-

логенический анализ // Геология руд. месторождений. 2019. Т. 61. № 2. С. 3–22.

Серавкин И.Б., Минибаева К.Р., Родичева З.И. Меднопорфировое оруденение Южного Урала (обзор) // Геологический сборник № 9. Институт геологии УНЦ РАН. Уфа, 2011. С. 186–200.

Чернышев И.В., Чугаев А.В., Шатагин К.Н. Высокоточный изотопный анализ Рb методом многоколлекторной ICP-масс-спектрометрии с нормированием по 205TI/203TI: оптимизация и калибровка метода для изучения вариаций изотопного состава Рb // Геохимия. 2007. № 11. С. 1155–1168.

Чугаев А.В., Чернышев И.В., Лебедев В.А., Еремина А.В. Изотопный состав свинца и происхождение четвертичных лав вулкана Эльбрус (Большой Кавказ, Россия): данные высокоточного метода MC-ICP-MS // Петрология. 2013. Т. 21. № 1. С. 20–33.

Чугаев А.В., Чернышев И.В., Бортников Н.С., Коваленкер В.А., Киселева Г.Д., Прокофьев В.Ю. Изотопно-свинцовые рудные провинции Восточного Забайкалья и их связь со структурами региона (по данным высокоточного MC-ICP-MS-изучения изотопного состава Рb) // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 4. С. 282–294.

Чугаев А.В., Знаменский С.Е. Свинцово-изотопные характеристики месторождения золота Миндяк (Южный Урал): к вопросу об источниках металлов // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 1. С. 57–67. https://doi.org/10.7868/S0016777018010033

Чугаев А.В., Плотинская О.Ю., Гареев Б.И., Баталин Г.А., Манджиева Г.В., Садасюк А.С. Источники рудного вещества Си-порфировых и Си-скарновых месторождений Южного Урала: результаты первых системных Pb—Pb изотопных исследований // Материалы XXII симпозиума по геохимии изотопов им. акад. А.П. Виноградова. 2019. С. 489–496.

Borba M.L., Junior F.C., Kawashita K., Takehara L., Babinski M., Bruckman M. The Bajo de la Alumbrera and Agua Rica Cu–Au (Mo) porphyry deposits of Argentina: Genetic constraints on ore formation and sources based on isotope signatures // Ore Geol. Rev. 2016. V. 75. P. 116–124.

Bouse R.M., Ruiz J., Titley S.R., Tosdal R.M., Wooden J.L. Lead isotope compositions of Late Cretaceous and early Tertiary igneous rocks and sulfide minerals in Arizona; implications for the sources of plutons and metals in porphyry copper deposits // Econ. Geol. 1999. V. 94. № 2. P. 211–244.

Canfield D.E, Farquhar J. Animal evolution, bioturbation and the sulfate concentration of the oceans // PNAS. 2009. V. 106. P. 8123–8127.

Eldridge D.L., Guo W., Farquhar J. Theoretical estimates of equilibrium sulfur isotope effects in aqueous sulfur systems: Highlighting the role of isomers in the sulfite and sulfoxylate systems // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 195. P. 171–200.

He Z., Zhang X., Deng X., Hud H., Li Y. Yu H., Archer C., Li J., Huang F. The behavior of Fe and S isotopes in porphyry copper systems: Constraints from the Tongshankou Cu–Mo deposit, Eastern China // Geochim. Cosmochim. Ac-ta. 2020. V. 270 P. 61–83.

Hutchison W., Finch A.A., Boyce A.J. The sulfur isotope evolution of magmatic-hydrothermal fluids: insights into oreforming processes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 288 P. 176–198.

Huston D.L., Champion D.C., Mernagh T. P., Downes P. M., Jones P., Carr G., Forster D., David V. Metallogenesis and geodynamics of the Lachlan Orogen: New (and old) insights from spatial and temporal variations in lead isotopes // Ore Geol. Rev. 2016. V. 76. P. 257–267. Kouzmanov K., Moritz R., von Quadt A., Chiaradia M., Peytcheva I., Fontignie D., Ramboz C., Bogdanov K. Late cretaceous porphyry Cu and epithermal Cu–Au association in the Southern Panagyurishte District, Bulgaria: the paired Vlaykov Vruh and Elshitsa deposits // Miner. Deposita. 2009. V. 44. N_{0} 6. P. 611–646.

Markl G., Marks M. A.W., Frost B.R. On the controls of oxygen fugacity in the generation and crystallization of peralkaline melts // J. Petrology. 2010. V. 51. № 9. P. 1831–1847.

Plotinskaya O.Y., Chugaev A.V., Seltmann R. Lead isotope systematics of porphyry-epithermal spectrum of the Birgilda-Tomino ore cluster in the South Urals, Russia // Ore Geol. Rev. 2017, V. 85. P. 204–215.

https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.006

Plotinskaya O.Y., Grabezhev A.I., Tessalina S., Seltmann R., Groznova E.O., Abramov S.S. Porphyry deposits of the Urals: geological framework and metallogeny // Ore Geol. Rev. 2017, V. 85. P. 153–173.

https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.07.002

Richards J.P. Postsubduction porphyry Cu–Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subductionmodified lithosphere // Geology. 2009. V. 37. P. 247–250.

Richards J.P. Magmatic to hydrothermal metal fluxes in convergent and collided margins // Ore Geol. Rev. 2011. V. 40. P. 1–16.

Rye R.O. A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydro-thermal systems // Chem. Geol. 2005. V. 215. P. 5–36.

Shafiei B. Lead isotope signatures of the igneous rocks and porphyry copper deposits from the Kerman Cenozoic magmatic arc (SE Iran), and their magmatic-metallogenetic implications // Ore Geol. Rev. 2010. V. 38. № 1–2. P. 27–36.

Shatov V.V., Moon C.J., Seltmann R. Discrimination between volcanic associated massive sulphide and porphyry mineralisation using a combination of quantitative petrographic and rock geochemical data: A case study from the Yubileinoe Cu–Au deposit, western Kazakhstan // J. Geochem. Explor. 2014. V. 147. P. 26–36.

Shen P., Pan H., Hattori K., Cooke D.R., Seitmuratova E. Large Paleozoic and Mesozoic porphyry deposits in the Central Asian Orogenic Belt: Geodynamic settings, magmatic sources, and genetic models // Gondwana Res. 2018. V. 58. P. 161–194.

Sillitoe R.H. Porphyry copper systems // Econ. Geol. 2010. V. 105. P. 3–41.

Sillitoe R.H., Hart S.R. Lead-isotopic signatures of porphyry copper deposits in oceanic and continental settings, Colombian Andes // Geochim. Cosmochim Acta. 1984. V. 48. $N_{\rm D}$ 10. P. 2135–2142.

Stacey J.S., Kramers I.D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model // Earth Planet. Sci. Lett. 1975. V. 26. № 2. P. 207–221.

Tang M., Lee Cin-Ty A., Ji W.-Q., Wang R., Costin G. Crustal thickening and endogenic oxidation of magmatic sulfur // Sci. Adv. 2020. V. 6. № 31. eaba6342.

Tessalina S., Plotinskaya O.Y. Silurian to Carboniferous Re-Os molybdenite ages of the Kalinovskoe, Mikheevskoe and Talitsa Cu- and Mo-porphyry deposits in the Urals: implications for geodynamic setting // Ore Geol. Rev. 2017. V. 85. P. 174–180.

https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.005

Zartman R.E, Doe B.R. Plumbotectonics – the model // Tectonophysics. 1981. V. 75. P. 135–162.

Zhang F.F., Wang Y.H., Liu J.J. Fluid inclusions and H–O– S–Pb isotope systematics of the Baishan porphyry Mo deposit in Eastern Tianshan, China // Ore Geol. Rev. 2016. V. 78. P. 409–423.