

УДК 553.065:553.21:553.43

СОСТАВ АПАТИТА КАК ИНСТРУМЕНТ ОЦЕНКИ РУДОНОСНОСТИ ПОРФИРОВЫХ СИСТЕМ (НА ПРИМЕРЕ ШАХТАМИНСКОГО Мо-ПОРФИРОВОГО И БЫСТРИНСКОГО Cu-Au-Fe-ПОРФИРОВО-СКАРНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ)

© 2024 г. В. С. Веснин^а, * П. А. Неволько^а, ** Т. В. Светлицкая^а,
П. А. Фоминых^а, Д. В. Бондарчук^б

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бООО “Норникель Технические сервисы”, Гражданский просп., 11а, Санкт-Петербург, 195220 Россия

*E-mail: vesninvs@igm.nsc.ru

**E-mail: nevolko@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

Подписана в печать 23.10.2023 г.

Принята к публикации 23.10.2023 г.

Быстринское Cu-Au-Fe-порфирово-скарновое и Шахтаминское Мо-порфировое месторождения расположены в Восточном Забайкалье, Россия. Вмещающими промышленную минерализацию породами на месторождениях служат многофазные гранитоидные плутоны средне-позднеюрского шахтаминского комплекса. Промышленное оруденение генетически связано с небольшими телами гранит-порфиров и гранодиорит-порфиров поздних фаз внедрения. С целью выявления специфики рудоносного магматизма был изучен состав летучих компонентов и редкоземельных элементов в апатитах из магматических пород рудоносных и безрудных интрузий. Отдельное внимание было уделено доказательству первично-магматического происхождения апатита и отсутствия влияния на их состав наложенных процессов. Было показано, что для рудоносных интрузий Быстринского и Шахтаминского месторождений типично повышенное содержание S в апатите, что указывает на их формирование из окисленных расплавов. Кроме того, показано, что наличие сульфатной серы в расплаве является необходимым условием для формирования сульфидной минерализации. Установлено, что характерным различием между апатитом Cu-порфировых и Мо-порфировых систем является высокая концентрация Cl (более 0.8 мас. %), который обеспечивает перенос халькофильных элементов. Содержание летучих в апатите может быть использовано в качестве признака рудоносности магматических пород. Анализ редкоземельного состава апатита позволил установить, что для минерала из рудоносных гранитоидов Шахтаминского и Быстринского месторождений характерно значение $Eu/Eu^* > 0.4$, что указывает на окисленность и водонасыщенность исходного расплава. Выявленные характеристики состава летучих компонентов и редкоземельных элементов апатита из рудоносных интрузий и их дискретность от апатита из безрудных гранитоидов могут служить признаком рудоносности магматических пород на порфировое оруденение.

Ключевые слова: апатит, порфировые месторождения, индикаторы рудоносности, Шахтаминское месторождение, Быстринское месторождение, Восточное Забайкалье

DOI: 10.31857/S0016777024010068, **EDN:** ztzyzh

ВВЕДЕНИЕ

С порфировыми магматическими породами средне-кислого состава нередко связаны порфировые, эпитермальные и скарновые месторождения (Cooke et al., 2015), которые обеспечивают около 75, 50 и 20% мирового производства Cu, Mo и Au соответственно (Sillitoe, 2010). Выделение

фертильных (потенциально продуктивных на порфировое оруденение) магматических комплексов или интрузивных тел, которые с наибольшей вероятностью могут формировать порфировую минерализацию, среди безрудных неминерализованных комплексов имеет важное значение на всех стадиях геологического изучения недр — от

региональных исследований до поисково-оценочных работ. Одним из активно развивающихся в течение последнего десятилетия методов поиска порфировых месторождений является использование комплекса минералов-индикаторов в совокупности с валовым составом пород. Разработки по определению минералогических индикаторов рудоносности магматических пород (Porphry Indicator Minerals — PIMs) ведутся менее 20 лет. Их началом следует считать серию международных проектов AMIRA по изучению индикаторных свойств минералов в порфировых месторождениях, начатых в 2004 г. на базе Университета Тасмании и продолженных в Лондонском музее естественной истории (Cooke et al., 2015). Наиболее информативными минералами-индикаторами, по которым проведено наибольшее количество исследований, являются циркон и апатит, существенно меньше исследований посвящено составу биотита и амфибола (в силу их меньшей устойчивости при наложенных гидротермальных процессах).

Апатит является широко распространенным акцессорным минералом во всех природных системах, многие элементы, в том числе S, F, Cl, Fe, Mn, Sr и редкоземельные элементы (REE), способны входить в его кристаллическую решетку в качестве примесных и видообразующих элементов (Piccoli, Candela, 2002; Rakovan, Hughes, 2002; Pasero et al., 2010; Webster, Piccoli, 2015). Апатиты природного происхождения устойчивы к позднему гидротермальному изменению и метаморфическим процессам и способны сохранять информацию об исходной магме (Ayers, Watson, 1991; Bouzari et al., 2016). Вхождение летучих (OH, Cl, F) и микроэлементов (например, Mn, S, Eu, Ce) в апатит очень чувствительно к окислительно-восстановительным условиям и содержанию H_2O в родоначальных магмах (Tepper, Kuehner, 1999; Piccoli, Candela, 2002; Cao et al., 2012; Miles et al., 2014; Chen, Zhang, 2018; Du et al., 2019; Tang et al., 2020; Du et al., 2021). Это делает анализ апатита надежным средством оценки изменений этих факторов. В последние годы апатит активно используется для оценки фертильности магм на основании содержания галогенов и S (Peng et al., 1997; Parat et al., 2011; Zhu et al., 2018; Zhong et al., 2018; Xing et al., 2020; Zhihua et al., 2023). К примеру, согласно (Zhu et al., 2018), на Cu–Au–порфировом месторождении Ред-Крис в апатите из образцов порфиров, с которыми генетически связана промышленная минерализация, было установлено повышенное содержание серы — 0.18–0.38 мас. % SO_3 , в то время как для апатита из безрудных порфиров содержание серы заметно ниже — 0.03–0.11 мас. % SO_3 . Аналогичная закономерность была установлена и для содержания

Cl в апатите. Апатит из рудоносных порфиров месторождения Ред-Крис содержит Cl в количестве от 0.82 до 1.47 мас. %, что существенно выше, чем было установлено в апатите из безрудных порфиров (0.02–0.51 мас. %).

В данной работе нами предпринимается попытка выявления типохимических характеристик апатита из рудоносных и безрудных интрузий Cu–Au–Fe–порфирово-скарнового Быстринского и Mo–порфирового Шахтаминского месторождений, расположенных в Восточном Забайкалье.

В предыдущих исследованиях (Nevolko et al., 2021) было показано, что рудоносные интрузии в составе многофазных плутонов шахтаминского комплекса на Быстринском и Шахтаминском месторождениях достаточно уверенно дискриминируются на основании валовой геохимии и геохимических характеристик цирконов. Магматические породы рудоносных штоков характеризуются: 1) Sr/Y отношением более 65 и $10000 \cdot (Eu/Eu^*)/Y$ более 850 по валовому составу пород, 2) $Eu/Eu^* > 0.4$ и $Yb/Dy > 4$ отношениями по геохимии циркона. Было наглядно показано, что при близком U–Pb возрасте интрузивов в составе многофазного массива только часть из них являются рудоносными. На Быстринском месторождении выделено четыре (из 5) рудоносных штока, на Шахтаминском — один (из 5).

Исследование является продолжением проведенных ранее изысканий, направленных на выявление и обоснование минералого-геохимических критериев прогнозирования минерализации порфирового типа. Главной задачей работы является верификация критериев дифференциации рудоносных магматических пород от безрудных на основании состава летучих компонентов апатита и его редкоземельного состава.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕОЛОГИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ

Исследуемый район расположен в восточной части Забайкальского края на расстоянии около 470 км к востоку-юго-востоку от города Чита. Шахтаминское Mo–порфировое и Быстринское Cu–Au–Fe–порфирово-скарновое месторождение приурочены к Газимуровской региональной тектонической зоне, которая находится на территории Ага-Борзинской структурно-формационной зоны, в пределах Монголо-Охотского орогенного пояса (фиг. 1) (Зорин и др., 1998; Zorin et al., 2001; Коваленкер и др., 2019). В регионе широко распространен палеозойский и мезозойский магматизм. Доминируют палеозойские гранитоиды, сформированные в связи с субдукцией литосферной плиты

Монголо-Охотского океана под Монголо-Китайский континент (Зорин и др., 1998). Становление мезозойского магматизма (с которым связана рудная минерализация) на юго-востоке Восточного Забайкалья происходило в сложной геодинамической обстановке, которая сочетала в себе коллизию и воздействие горячей точки на литосферу (Зоненшайн и др., 1990). Закрытие Монголо-Охотского океана относится к рубежу ранней и средней юры. В этот период внедрялись многочисленные гранитоидные интрузии (фиг. 1). Гранитоидные массивы юрского возраста, относящиеся к постколлизийным (рифтогенным) образованиям, трассируют тектонические структуры северо-восточного простирания (Берзина и др., 2013).

Магматические породы шахтаминского комплекса широко распространены в Восточном Забайкалье в пределах Мо–порфирового Шахтаминского и Cu–Au–Fe скарново-порфирового Быстринского месторождений. Площадь Быстринского Cu–Au–Fe–порфирово-скарнового месторождения сложена терригенно-карбонатными отложениями раннекембрийского, среднедевонского и среднемезозойского возраста. Осадочные породы прорываются магматическими породами шахтаминского комплекса, в которых выделяется Быстринский массив. Ранняя фаза, сложенная монцонитами (BER — Bystrinsky Early Porphyry), прорвана более мелкими штоками монцонит-порфиров (BLP1 — Bystrinsky Late Porphyry), а также гранит-порфиров и гранодиорит-порфиров поздней фазы (BLP2–5) (фиг. 2). По результатам предшествующих работ (Nevolko et al., 2021), по комплексу геохимических и минералого-геохимических данных было обосновано отнесение к рудоносным образованиям магматических пород, слагающих штоки BLP2 — BLP5. Согласно U–Pb датированию, время формирования Быстринского месторождения ограничено периодом 159–163 млн лет. На месторождении доминирует скарновая минерализация, приуроченная к известнякам быстринской свиты; порфировый тип руд распространен в подчиненном количестве и локализуется в телах гранитоидов. Среди рудных минералов на месторождении наиболее широко распространены магнетит, халькопирит, пирит и пирротин; к второстепенным относятся молибденит, шеелит и вольфрамит (Коваленкер и др., 2019). Поскольку геологическому строению и вещественному составу руд Быстринского месторождения посвящены многочисленные работы (Коваленкер и др., 2016, 2018, 2019; Киселева и др., 2020; Nevolko et al., 2021; Savichev et al., 2021; Svetlitskaya, Nevolko, 2022), детальное описание в работе не приводится.

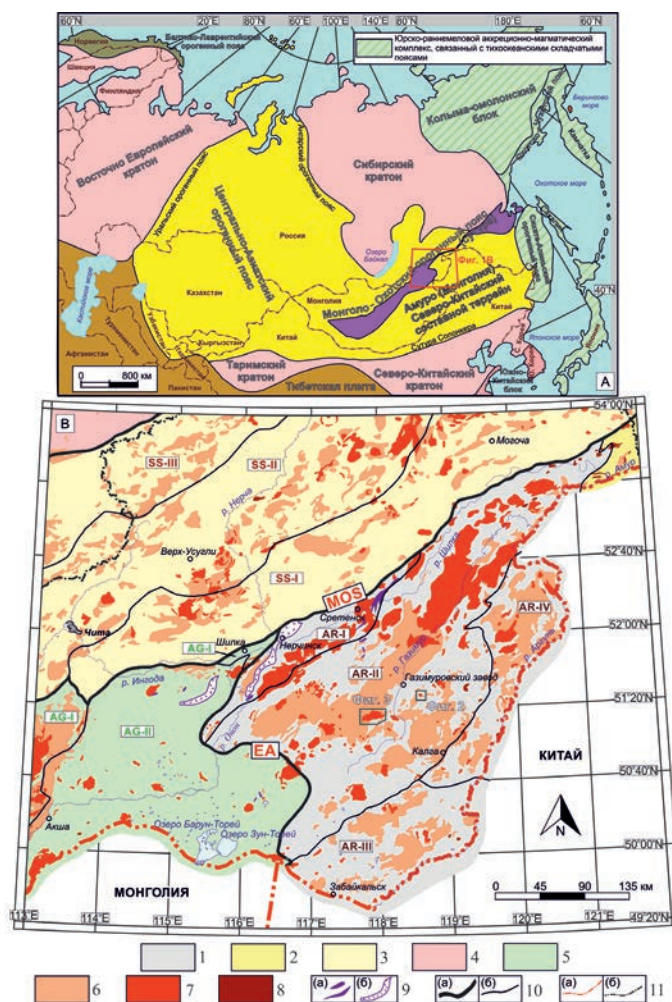
Шахтаминское Мо–порфировое месторождение расположено в 50 км на юго-запад от Быстринского (фиг. 3). Вмещающими породами Шахтаминского месторождения выступают магматические породы одноименного массива, являющегося петротипом шахтаминского комплекса в Восточном Забайкалье. Массив прорывает пермские гранодиориты ундинского комплекса (SHP — Shakhtama Host Porphyry) и терригенные отложения нижней юры (фиг. 3). Крупное тело порфировидных гранитов ранней фазы шахтаминского комплекса (породы рамы, SEP — Shakhtama Early Porphyry) прорвано серией более мелких штокоподобных тел порфировидных гранитов (SLP1–2 — Shakhtama Late Porphyry) и гранодиорит–порфиров третьей фазы шахтаминского комплекса (SLP3–5). Проведенные ранее исследования (Nevolko et al., 2021) доказали рудоносность только одного штока SLP4. При этом намечалась слабая потенциальная рудоносность штока SLP5 на основании валовой геохимии. Время формирования Шахтаминского месторождения соответствует возрастному интервалу 161–164 млн лет. Минерализация на Шахтаминском месторождении представлена многочисленными кварцевыми жилами и жильными зонами, вмещающие породы между которыми нередко подвержены в значительной степени метасоматическому преобразованию. Аналогично Быстринскому месторождению, останавливаясь на детальной характеристике Шахтаминского месторождения не будем. Имеющаяся информация по геологическому строению и вещественному составу руд приведена в ряде работ предшественников (Рутштейн и др., 2002; Берзина и др., 2013; Berzina et al., 2016; Nevolko et al., 2021).

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Быстринское месторождение

Ранняя фаза шахтаминского комплекса (BER) Быстринского интрузива представлена пироксен-биотитовыми монцонитами и амфибол-биотитовыми монцодиоритами. Монцодиориты среднезернистые и сложены пироксеном+амфиболом+биотитом (~15%), кварцем 4–5%, плагиоклазом 50–55%, калиевым полевым шпатом 10–20%. Монцониты, относительно монцодиоритов, характеризуются меньшим количеством плагиоклаза (25–40%) и большим калиевого полевого шпата (25–35%). Среди основной массы монцонитов и монцодиоритов встречается редкая сульфидная вкрапленность до 3–4% (фиг. 4а).

Поздняя фаза (BLP1) представлена амфибол-биотит-кварцевыми монцонитами

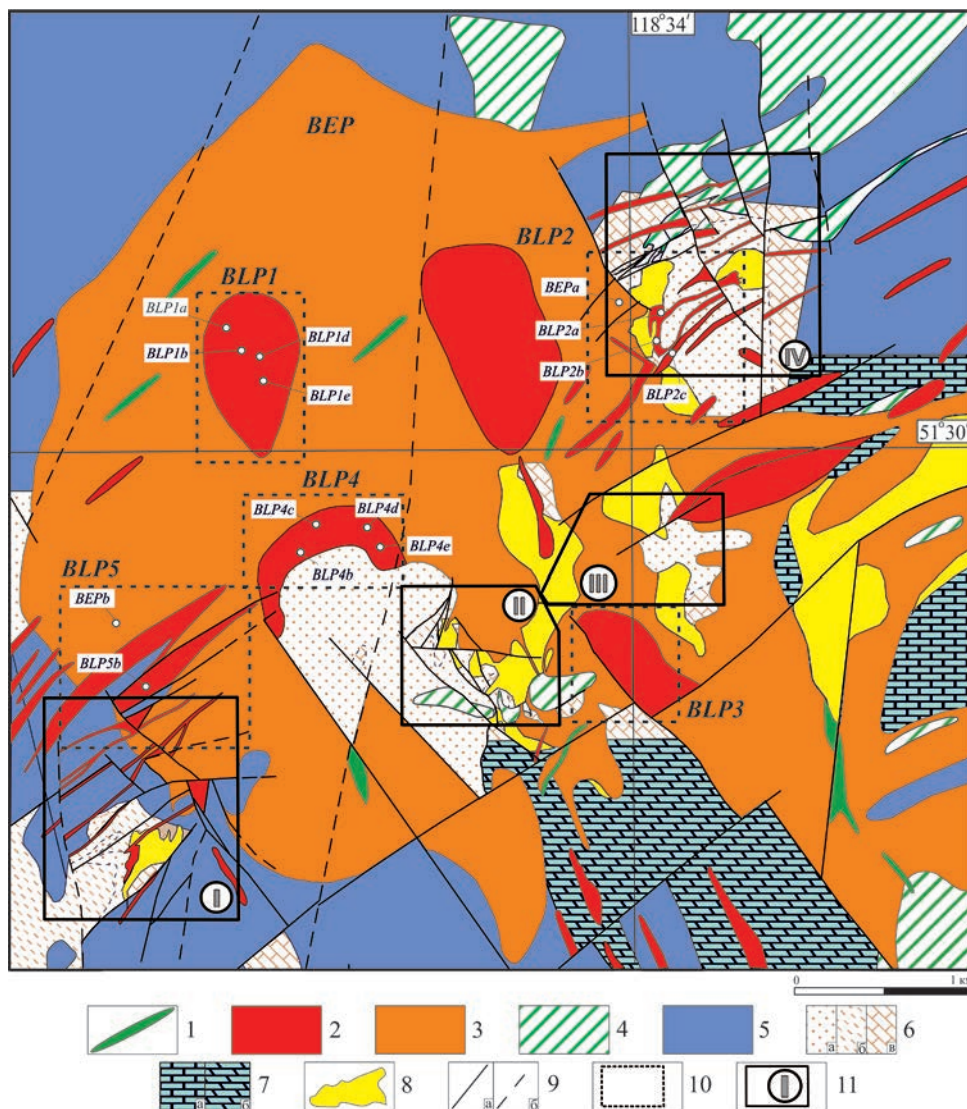


Фиг. 1. (А) Положение Монголо-Охотского орогенного пояса на упрощенной тектонической схеме Азии (по (Jahn et al., 2009) и (Zhang et al., 2019)). (Б) Распространение пермо-триасовых, юрских и меловых гранитоидных интрузий на упрощенной тектонической схеме Восточного Забайкалья (Nevolko et al., 2021): 1 — Аргунский террейн: AR-I — Борщовочный, AR-II — Газимуровский, AR-III — Урулюнгуйский, AR-IV — Калга-Орочинский блоки; 2 — Буреинский террейн (часть объединенного Амурского и Северо-Китайского блока); 3 — Селенга-становой террейн (часть Сибирского кратона); SS-I — Пришилкинский, SS-II — Витим-Урюмский, SS-III — Уда-Витимский (Гусино-Удинский) блоки; 4 — Баргузино-Витимский блок Байкало-Витимского террейна (часть Сибирского кратона); 5 — сборная зона Агинского террейна: AG-I — Даурский и AG-II — Ононский (Агинский) террейны; 6 — пермь-триасовые интрузивные породы; 7 — юрские интрузивные породы; 8 — меловые интрузивные породы; 9 — (а) перидотиты (офиолиты), (б) меланжи; 10 — (а) Монголо-Охотская сутура (MOS), Восточно-Агинская система разломов (EA), (б) системы разломов, ограничивающие блоки в пределах крупных структур; 11 — (а) государственная граница Российской Федерации, (б) граница Забайкальского края.

с порфировидной структурой, которые сложены амфиболом 5%, биотитом 10%, плагиоклазом 30–35%, калиевым полевым шпатом 35–45%, кварцем 5–10% и редкими вкрапленниками титанита, апатита и циркона. Образцы поздней фазы BLP2–5 представлены гранодиоритами с порфировой структурой и сложены амфиболом 5–10%, биотитом 5–7%, кварцем 15–20%, плагиоклазом 40–45%, калиевым полевым шпатом 20–25% с редкими вкрапленниками акцессорных минералов циркона и апатита. Более подробная характеристика изученных магматических пород Быстринского

месторождения приведена в работе (Nevolko et al., 2021).

Апатит в изученных образцах как ранней, так и поздней фазы представлен в виде идиоморфных включений кристаллов в биотите и амфиболе (фиг. 4а, в, г). Размер кристаллов апатита обычно не превышает 50 мкм. В образцах BLP2 апатит присутствует как среди основной массы породы, так и в виде включений в амфиболе, при этом размеры кристаллов апатита достигают 100 мкм (фиг. 4б). В образце BLP5 встречаются кристаллы апатита,



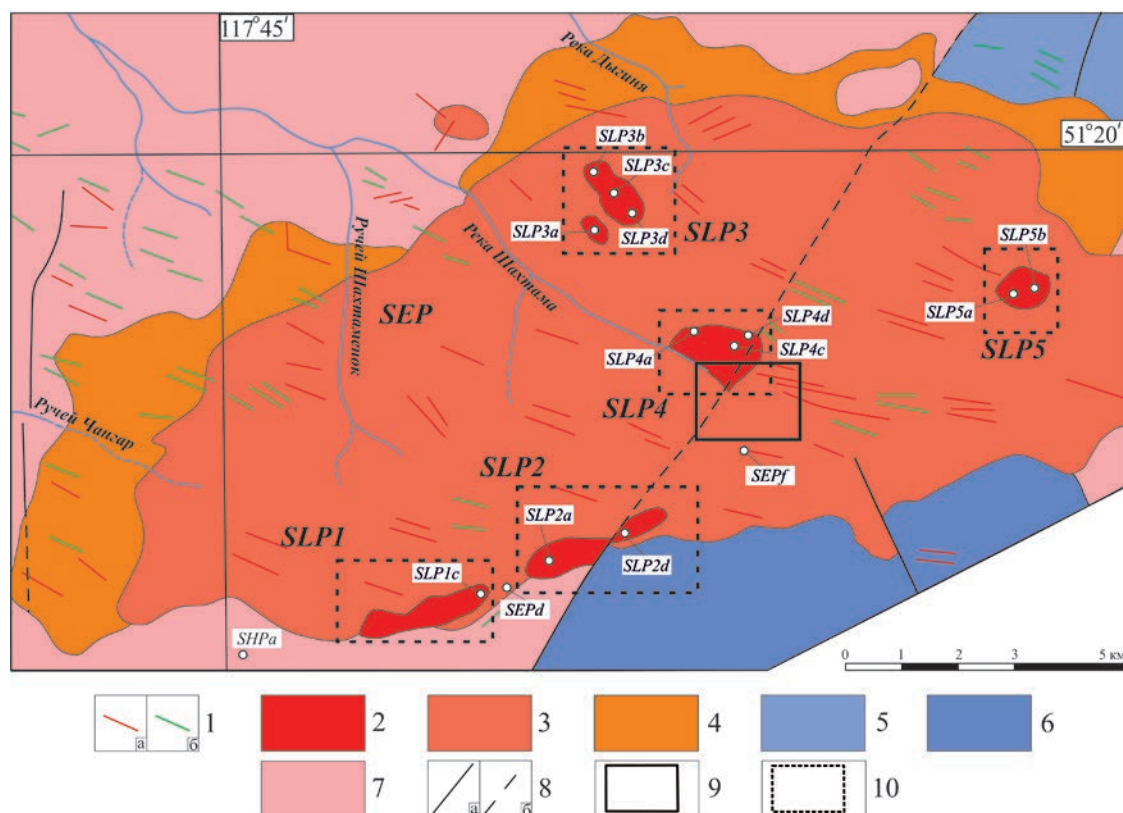
Фиг. 2. Геологическая карта Быстринского месторождения (Коваленкер и др., 2019) и положение изученных образцов: 1 — позднеюрские базальты, андезиты, лампрофировые дайки (нерчинскозаводской комплекс); 2 — позднеюрские гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры поздней фазы (шахтаминский комплекс); 3 — позднеюрские диориты, монзониты, монзонит-порфиры поздней фазы (шахтаминский комплекс); 4 — средне-позднеюрские андезиты, базальты и его туфы, субвулканические андезиты (шадоронский комплекс); 5 — раннеюрские песчаники, алевролиты, аргиллиты (государевская свита); 6 — средний девон: (а) песчаники, (б) алевролиты, (в) известняки (ильдиканская свита); 7 — ранний кембрий: (а) известняки, (б) доломиты (быстринская свита); 8 — скарны; 9 — разломы: (а) доказанные, (б) предполагаемые; 10 — положение изученных штоков гранитоидов; 11 — участки месторождения: (I) Верх-Ильдикан, (II) Малый Медный Чайник, (III) Южно-Родственный, (IV) Быстринский-2.

пространственно приуроченные к плоскостям спайности биотита (фиг. 4г).

Шахтаминское месторождение

Вмещающие амфибол-биотитовые гранодиориты ундинского комплекса (SHP) среднезернистые, порфировидные, состоят из амфибола 3%, биотита 7%, кварца 15%, калиевого полевого шпата 20% и плагиоклаза 55%. Породы ранней фазы (SEP),

слагающие основную массу Шахтаминского интрузива, представлены биотит-амфиболовыми гранодиоритами. Породы средне-крупнозернистые, порфировидные, состоят из биотита 5–7%, амфибола 5–10%, кварца 20–25%, калиевого полевого шпата 40–45% и плагиоклаза 25–30%. В породах SHP и SEP плагиоклаз слабо сосюритизирован, а калиевый полевой шпат пелитизирован.



Фиг. 3. Геологическая карта Шахтаминского месторождения (ГТК-200 М-50-Х, М-50-IV) и положение изученных образцов: 1 — позднеюрские дайковые тела: (а) — граниты, гранодиорит порфиры; (б) — базальты, лампрофиры (нерчинскозаводской комплекс); 2 — позднеюрские гранодиорит-порфиры, гранит-порфиры поздней фазы (шахтаминский комплекс); 3 — позднеюрские граниты, гранодиорит-порфиры ранней фазы (шахтаминский комплекс); 4 — позднеюрские монзониты, монзонит-порфиры ранней фазы (шахтаминский комплекс); 5 — раннеюрские песчаники, гравелиты (кавыкучинская свита); 6 — раннеюрские песчаники, алевролиты, аргиллиты (таменгинская свита); 7 — пермские граниты, гранодиориты (ундинский комплекс); 8 — разломы: (а) установленные, (б) предполагаемые; 9 — участок Шахтаминского месторождения; 10 — положение изученных штоков гранитоидов.

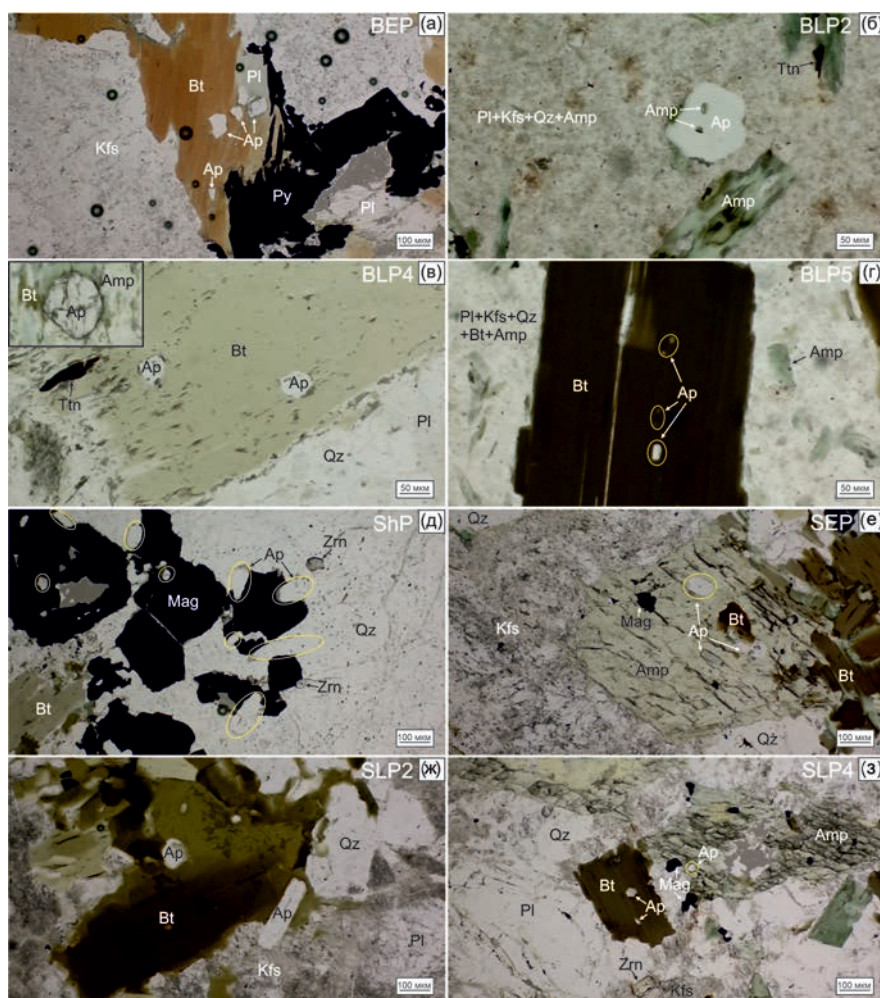
Поздняя фаза шахтаминского комплекса (SLP) представлена гранодиорит-порфирами и гранит-порфирами. Гранит-порфиры (SLP1–2) мелко-среднезернистые состоят из амфибола 3%, биотита 5–7%, кварца 30–40%, калиевого полевого шпата 35–40% и плагиоклаза 30–35%. Гранодиорит-порфиры SLP3 и преобладающая часть образцов SLP5 содержат амфибол 4%, биотит 6%, плагиоклаз 40–45%, калиевый полевой шпат 25–35% и кварц 15–20%. Гранит-порфиры (SLP4) сложены амфиболом 5%, биотитом 5%, плагиоклазом 20–25%, калиевым полевым шпатом 40–50% и кварцем 10%. Вкрапленники кварца, биотита, калиевого полевого шпата и плагиоклаза находятся среди мелкозернистой основной массы того же состава. Более подробная характеристика изученных магматических пород Шахтаминского месторождения приведена в работе (Nevolko et al., 2021).

Апатиты магматических пород на Шахтаминском месторождении в породах ранней (SEP) и поздней фазы (SLP1–5), аналогично апатитам

гранитоидов Быстринского месторождения, встречаются в виде включений в амфиболе и биотите (фиг. 4ж–и) за исключением апатитов из пород ундинского комплекса (SHP), где обнаружены зерна апатита в магнетите и/или в сростании с ним (фиг. 4д). Размер кристаллов апатита обычно <50 мкм в поперечном сечении и достигает 150 мкм в продольном сечении. В породах SLP5 апатит, помимо включений в биотите и амфиболе, встречается также в межзерновом пространстве среди основной массы породы, где размер зерен не превышает 20 мкм.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Апатит был изучен из 29 проб магматических пород, в т.ч. 14 образцов с района Быстринского месторождения и 15 образцов с района Шахтаминского месторождения. На Быстринском месторождении были изучены монзониты первой ранней фазы внедрения (ВЕР — два образца, по 10 и 7 зерен апатита), безрудные гранит-порфиры поздней фазы (BLP1 — четыре образца, по 6, 10,



Фиг. 4. Положение зерен апатита в изученных магматических породах Быстринского (а–г) и Шахтаминского (д–з) месторождений в проходящем свете. Сокращения минералов даны по Warr (2021), где Qz — кварц, Pl — плагиоклаз, Kfs — К-полевошпат, Bt — биотит, Amp — амфибол, Mag — магнетит, Py — пирит, Zrn — циркон, Ttn — титанит, Ap — апатит.

10 и 12 зерен апатита) и также рудоносные гранодиорит-порфиры и гранит-порфиры со второго, четвертого и пятого штоков (BLP2 — три образца, по 7, 6 и 10 зерен; BLP4 — четыре образца, по 10, 10, 2 и 11 зерен; BLP5 — один образец, 10 зерен). С района Шахтаминского месторождения апатит был изучен из вмещающих шахтаминский массив гранитоидов ундинского комплекса (ShP — один образец, 11 зерен). Апатит из гранитоидов шахтаминского комплекса был изучен в гранодиоритах ранней фазы (SEP — два образца, по 9 и 10 точек), а также из гранитоидов, слагающих пять штоков поздней фазы (SLP1 — один образец, 2 зерна; SLP2 — два образца, по 10 и 8 зерен; SLP3 — четыре образца, два по 10 зерен, два по 9 зерен; SLP4 — три образца, два по 9 зерен и один — 10 зерен; SLP5 — два образца, по 21 и 10 зерен). Всего было сделано 267 точечных EPMA и 105 LA-ICP-MS анализов.

Апатит анализировался из неизмененных магматических пород, без следов наложенных гидротермально-метасоматических преобразований. Контроль первичности пород осуществлялся как петрографическими наблюдениями, так и с помощью анализа петрохимических данных. Во всех изученных породах биотит как минерал, наиболее чувствительный к вторичным изменениям, не изменен, вторичная хлоритизация не проявляется. Лишь изредка отмечалась слабая степень сосюритизации плагиоклаза и пелитизации калиевого полевошпата по внешним зонам. Результаты проведенных ранее (Nevolko et al., 2021) исследований петрохимических характеристик изученных пород не выявил каких-либо признаков вторичных изменений и наложенных гидротермальных процессов. Положение апатита в виде включений удлиненно-призматических кристаллов в зернах биотита, амфибола, так и равномерной

вкрапленности кристаллов в основной массе порфиров, а также с учетом отсутствия признаков гидротермального изменения пород, свидетельствует о его первично-магматической природе без признаков вторичных изменений. Следовательно, полученные характеристики состава апатита из изученных магматических пород будут отражать специфику родоначального расплава.

Образцы дробились в несколько этапов на щековых дробилках и расситовывались на классы >0.5 , $0.5-0.1$ и <0.1 мм. Из фракции $0.5-0.1$ мм была произведена магнитная сепарация неодимовым магнитом. Материал, оставшийся после магнитной сепарации, промывался. Из полученного концентрата под биноклем вручную отбирались зерна апатита. Отобранные зерна апатита монтировались в эпоксидные шашки диаметром 25 мм и полировались до вскрытия минерала.

Содержание основных элементов (ESM_1.xls) в апатите определялось на микрозонде JEOL JXA-8230 (Центр коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, г. Новосибирск) при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка 20 нА. Время счета пика и фона составляло 20 и 10 с соответственно. При проведении микрозондовых анализов выбирались однородные, без видимой зональности в режиме BSE и внешних кайм, зерна. Анализ проводился в центральных частях зерен. В качестве стандартов использовались природные минералы и синтетические соединения с известным составом. В апатитах определялось содержание элементов: Si, Fe, Ca, Na, Mn, Mg, U, P, F, Cl и S. При определении состава апатита были использованы следующие стандарты: F-апатит (для F, Ca и P), Cl-апатит (для Cl), SrSO_4 (для S и Sr), альбит (для Na), O-145 (для Si, Mg и Fe), природный монацит (для Ce), NdPO_4 (для Nd), UO_2 (для U), IGEM_3 (для Mn). Предел обнаружения для Si, Fe, Ca и Na — 0.03 мас. %, Mn — 0.02 мас. %, Mg — 0.09 мас. %, U — 0.04 мас. %, P — 0.08 мас. %, F — 0.1 мас. %, Cl — 0.01 мас. %, S — 0.06 мас. %.

Измерение состава примесных элементов в апатите (ESM_2.xls) проводилось методом LA-ICP-MS с использованием квадрупольного ICP-MS спектрометра iCAP Qc (Thermo Scientific) и устройства лазерного пробоотбора NWR213 (ESI) в ЦКП СО РАН. Аналитические сигналы регистрировали с использованием программного обеспечения Qtegra. Данные LA-ICP-MS обрабатывались с помощью программного обеспечения Glitter (GEMOC, Griffin et al., 2008). Анализ проводили при следующих рабочих параметрах: длина волны лазерного излучения 213 нм, диаметр лазерного пучка 25 или 40 мкм (в зависимости от размера анализируемого образца), частота лазерных импульсов

20 Гц, длительность лазерных импульсов 4 нс, плотность энергии 4.5 Дж/см^2 . Продолжительность накопления сигнала для одного измерения составляла 0.05 с на каждый аналитический изотоп. Градуировку проводили по стандартным образцам NIST 610 и 612. В качестве внутреннего стандарта использовали железо. При анализе гомогенных образцов стандартное отклонение параллельных измерений обычно составляло 10–20 отн. % и не превышало 30 отн. %.

Оценка содержания S в исходном расплаве основана на измеренном содержании в апатите и расчете коэффициента распределения между апатитом и расплавом. Обычно для оценки $S_{\text{распл}}$ используют формулы из исследований (Peng et al., 1997) и (Parat et al., 2011). Как показывает сравнение двух подходов в различных работах, полученные содержания отличаются незначительно: в методе (Peng et al., 1997) значения обычно в несколько раз выше, чем в методе (Parat et al., 2011) (например, в работе Li et al., 2023). Для оценки содержания серы в расплаве в данной работе использовалась формула $S_{\text{ap}}(\text{wt } \%) = 0.0629 \times \ln S_{\text{melt}}(\text{wt } \%) + 0.4513$ (Parat et al., 2011), где S_{melt} искомое значение. Для оценки содержания Cl в расплаве использовалась формула

$$Cl_{\text{melt}}(\text{wt } \%) = \frac{X_{\text{Cl}}^{\text{ap}}}{X_{\text{OH}}^{\text{ap}}} \frac{1}{K_{\text{Cl-OH}}^{\text{ap-melt}}} 10.79$$

(Li, Hermann, 2017), где $X_{\text{OH}}^{\text{ap}}$ и $X_{\text{Cl}}^{\text{ap}}$ являются мольными долями хлорапатита и гидроксил апатита соответственно, а

$$K_{\text{Cl-OH}}^{\text{ap-melt}} = e^{(25.81 + (X_{\text{Cl}}^{\text{ap}} - X_{\text{OH}}^{\text{ap}})17.33) \frac{10^3}{8.314T}},$$

где T — температура насыщения апатита (AST), рассчитанная для каждой пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Макрокомпоненты и летучие

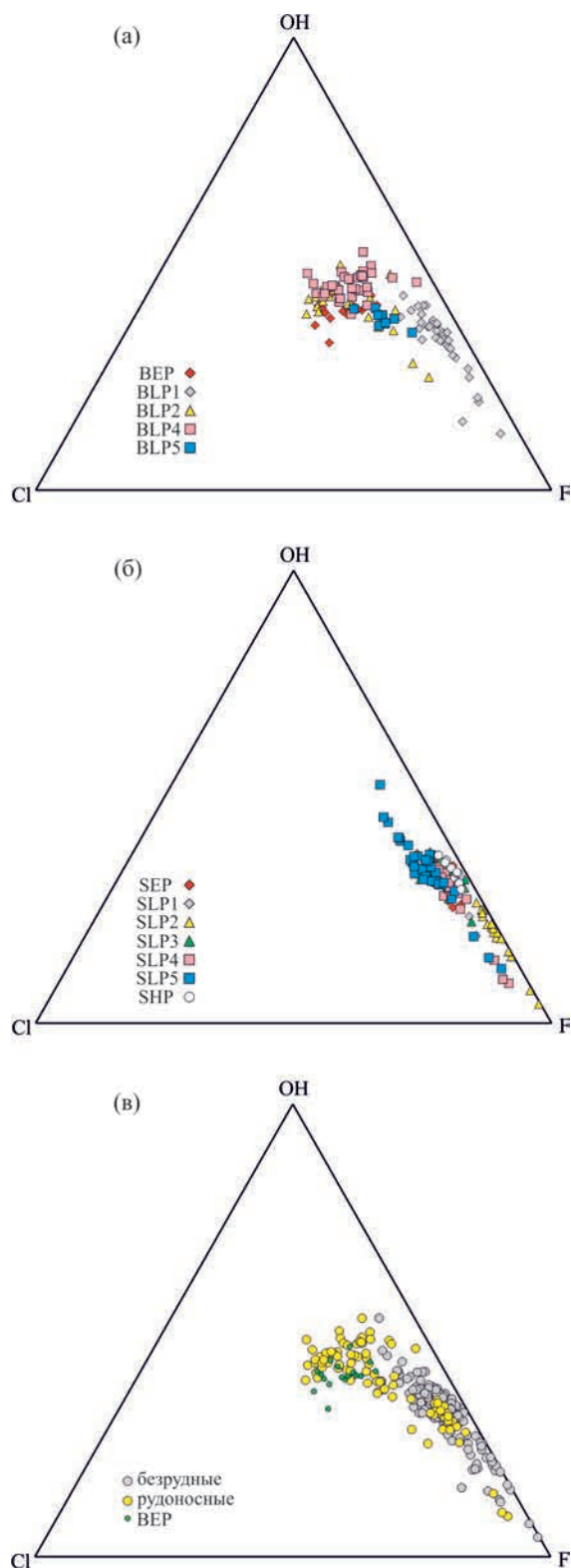
Результаты изучения состава основных компонентов апатита приведены в Электронном приложении (ESM_1.xls). Содержания главных компонентов в апатите из магматических пород близки и варьируют в пределах 1–4 мас. % оксида элемента: в шахтаминском комплексе Быстринского месторождения содержание CaO в минерале изменяется от 52.95 до 55.20 мас. %, а P_2O_5 от 40.15 до 42.04 мас. %, в Шахтаминском месторождении содержание CaO изменяется от 51.85 до 55.15 мас. %, P_2O_5 — от 40.09 до 42.42 мас. %. Во всех случаях отмечаются примеси Mn, Fe, Na, Si, Sr, Ce и Nd, суммарное содержание оксидов элементов достигает 1.10 мас. %. Все проанализированные апатиты

содержат в своем составе F и Cl, содержания которых варьируют, но при пересчете на формульные количества всегда больше фтора, чем хлора в общей кристаллохимической позиции (фиг. 5), что типично для магматических пород (Piccoli, Candela, 2002). На диаграмме $\text{SiO}_2\text{--MnO}$ большинство точек состава апатита попадают в поле магматического минерала (фиг. 6а–в), что дополнительно указывает на его первично-магматическое происхождение.

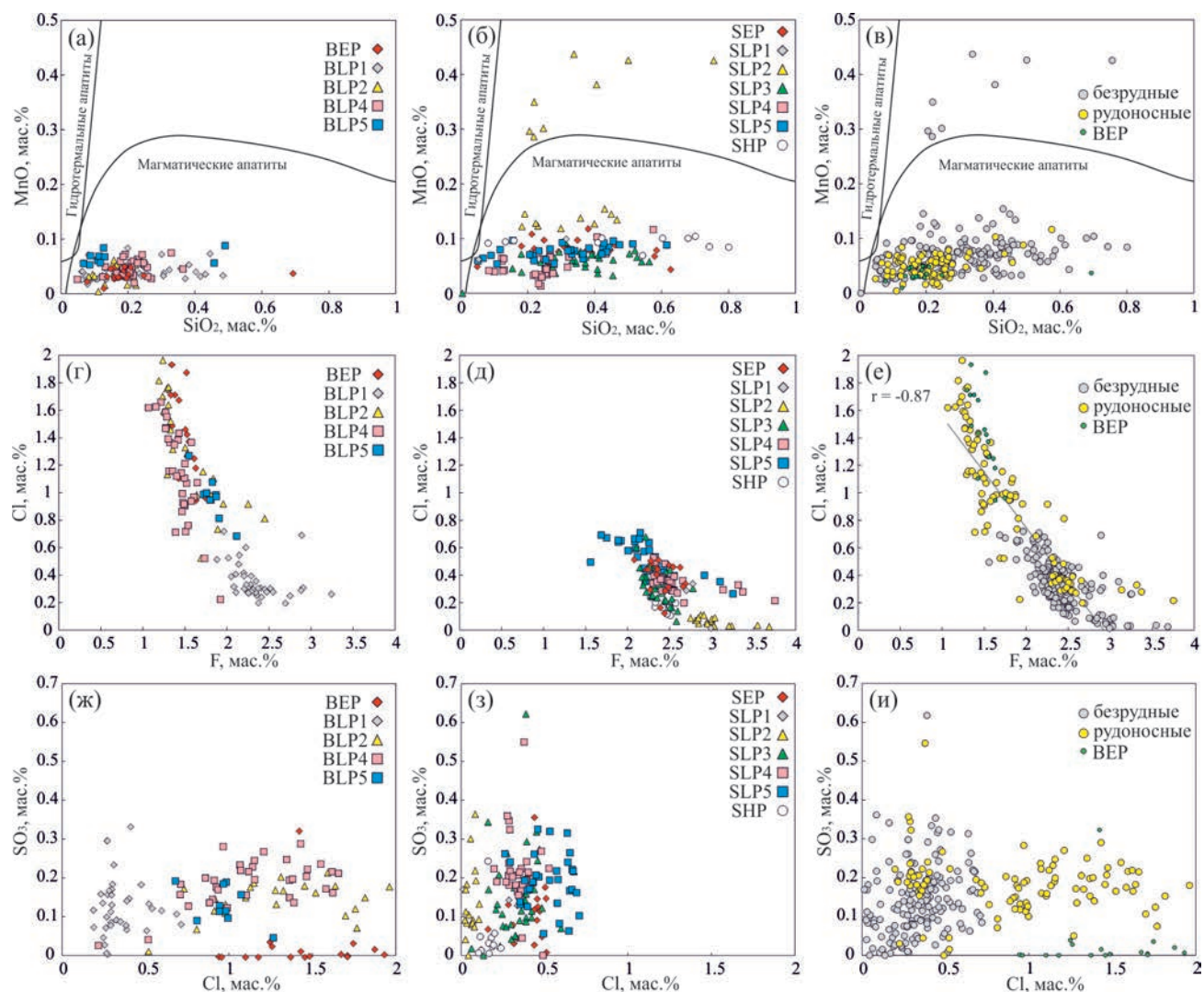
Формульные количества OH-группы в апатитах рассчитаны по стехиометрии, основанной на 13 анионах и предполагающей, что место галогена полностью занято: $X_{\text{F-ар}} + X_{\text{Cl-ар}} + X_{\text{OH-ар}} = 1$, где X — мольные доли F, Cl и OH (Piccoli, Candela, 2002). Содержание OH в апатите рудоносных магматических пород Быстринского месторождения (BLP2–5) варьирует от 0.23 до 0.53 ф.е. (ср. зн. 0.42), тогда как для апатита из безрудных монзонит–порфиров BLP1 характерно более низкое значение (0.10–0.46 ф.е., ср. зн. 0.34 ф.е.) (фиг. 5а). Для пород Шахтаминского месторождения содержания OH (0.06–0.51 ф.е., ср. зн. 0.30 ф.е.) в апатите установлены в породах поздних фаз SLP3–5; в то же время для штоков SLP1–2 рассчитанные параметры ниже (0.02–0.26 ф.е., ср. зн. 0.19 ф.е.) (фиг. 5б).

Для всех зерен апатита наблюдается сильная отрицательная корреляция ($r = -0.87$) между F и Cl (фиг. 6е). На Быстринском месторождении для апатита из пород рудоносных штоков (BLP2–5) и пород ранней фазы (BEP) характерно умеренное содержание F (1.54 и 1.49 мас. % соответственно). Тогда как для апатита из пород безрудного штока (BLP1), напротив, установлено более высокое содержание F (2.36 мас. %) (фиг. 6г). Апатит магматических пород Шахтаминского месторождения характеризуется высоким содержанием F (ср. зн. 2.47 мас. %) по сравнению с апатитом гранитоидов Быстринского месторождения (1.78 мас. %) (фиг. 6д).

Содержание Cl в апатите максимально для минерала из монзонитов ранней фазы (BEP, 1.44 мас. %) и гранит-порфиров и гранодиорит-порфиров поздней фазы (BLP2–5, 0.97–1.36 мас. %, ср. 1.17 мас. %) Быстринского месторождения. Минимальное содержание Cl установлено в апатите из монзонит–порфиров первого штока поздней фазы (BLP1, 0.36 мас. %) (фиг. 6г, ж). На Шахтаминском месторождении повышенное содержание Cl установлено в апатите гранодиорит–порфиров поздних фаз (SLP3, SLP4 и SLP5), среднее значение составляет 0.34, 0.35 и 0.52 мас. % соответственно, и порфировидных гранитов ранней фазы (SEP, ср. зн. 0.39 мас. %).



Фиг. 5. Трехкомпонентные диаграммы состава летучих (Cl–OH–F) компонентов апатита (формульные единицы) для минерала магматических пород шахтаминского комплекса: (а) — Быстринское месторождение; (б) — Шахтаминское месторождение; (в) — вся выборка с разделением на апатиты из рудоносных и безрудных пород.



Фиг. 6. Диаграммы состава апатита из магматических пород в координатах SiO_2 – MnO , F – Cl и Cl – SO_3 (мас. %): (а, г, ж) — апатиты из гранитоидов Быстринского месторождения; (б, д, з) — апатиты из гранитоидов Шахтаминского месторождения; (в, е, и) — вся выборка с разделением на апатиты из рудоносных и безрудных пород. Границы полей гидротермального и магматического апатита на графиках (а–в) согласно (Chen et al., 2017).

Минимальное содержание Cl типично для апатита вмещающих гранодиоритов ундинского комплекса (SHP) (0.17 мас. %) и порфировидных гранитов поздней фазы SLP1 и SLP2 (0.21 и 0.06 мас. % соответственно; ср. зн. 0.07 мас. %) (фиг. 6д, з).

Установлено повышенное содержание S в апатите из магматических пород поздней фазы Быстринского месторождения, как рудоносных (BLP2–5), так и безрудных (BLP1) — 0.17 и 0.13 мас. % SO_3 соответственно. При этом содержание S в апатите из монцититов ранней фазы (BEP) не превышает 0.04 мас. % SO_3 , за исключением одного анализа с содержанием 0.32 мас. % SO_3 (фиг. 6ж). Для апатита пород поздней фазы (SLP1–2) Шахтаминского месторождения характерно относительно

повышенное содержание серы (0.14 мас. % SO_3), минимальные значения выявлены для апатита вмещающих пород ундинского комплекса (SHP) и гранодиоритов ранней фазы шахтаминского комплекса (SEP) — 0.05 и 0.11 мас. % SO_3 соответственно. Наибольшее содержание серы установлено в порфирах, слагающих штоки с третьего по пятый (SLP3–5) — (ср. знач.): 0.14, 0.20, 0.19 мас. % SO_3 соответственно (фиг. 6з).

Микропримеси в апатите

Состав рассеянных элементов в апатите из магматических пород шахтаминского комплекса представлен в Электронном приложении (ESM_2.xls). Содержание Mn в апатите гранитоидов Быстринского

месторождения варьирует от 240 до 3300 г/т. В апатите из гранит-порфиров четвертого (рудоносного) штока Шахтаминского месторождения (SLP4) содержание Mn варьирует от 340 до 570 г/т (ср. зн. 401), в то время как в апатите из пород безрудных штоков наблюдаются более значительные концентрации (230–4200 г/т, ср. зн. 1050). Содержание Mn, определенное методом EPMA, соответствует значениям, полученным методом LA-ICP-MS.

Содержание Sr в апатите гранитоидов Шахтаминского месторождения для порфиров четвертого и пятого штоков (SLP4–5) соответствует диапозону от 200 до 1200 г/т (ср. зн. 811), для апатита безрудных штоков значения варьируют от 110 до 1000 г/т (ср. зн. 375). На Быстринском месторождении в апатите из монцонитов ранней фазы (BEP) и гранодиорит-порфиров пятого штока (BLP5) содержание Sr повышено (600–940 г/т, ср. зн. 802 и 890–1100 г/т, ср. зн. 993 соответственно) относительно апатита штоков с первого по четвертый (BLP1–BLP4) (110–1300 г/т, ср. зн. 350).

Содержание Th и U в апатите гранитоидов из штоков BLP1–2 Быстринского месторождения повышено (18–130 и 8–80 г/т соответственно) относительно апатита из гранитоидов штоков BLP4–5 (10–90 и 8–45 г/т соответственно). Для апатита из монцонитов ранней фазы (BEP) характерны аналогичные невысокие значения Th (30–50 г/т) и U (26–50 г/т). На Шахтаминском месторождении более низкое содержание Th (19–50 г/т) и U (13–27 г/т) присуще апатиту из гранит-порфиров 4 рудоносного штока (SLP4), для апатита из остальных безрудных пород вариации Th и U более широкие (19–220 и 6–70 г/т соответственно).

Спектры распределения REE в апатитах из всех магматических ассоциаций характеризуются пологой конфигурацией с незначительным обогащением LREE относительно HREE и отчетливо выраженной европиевой аномалией (фиг. 7а–г). Апатит из рудоносных гранит-порфиров Шахтаминского месторождения (SLP4) характеризуется наименьшим суммарным содержанием редкоземельных элементов, которое варьирует от 5306 до 7366 г/т (ср. зн. 6650). Апатит из безрудных гранитоидов Шахтаминского месторождения характеризуется суммарным содержанием редкоземельных элементов в интервале от 2752 до 16299 г/т (ср. зн. 10884 г/т) (фиг. 7а, в). Для апатита магматических пород Быстринского месторождения прослеживается тенденция уменьшения общего содержания REE от штока BLP2 к штоку BLP5 (BLP2: 5798–9674 г/т, ср. зн. 8223; BLP4: 6169–8846 г/т, ср. зн. 7182; для BLP5: 5240–8596 г/т,

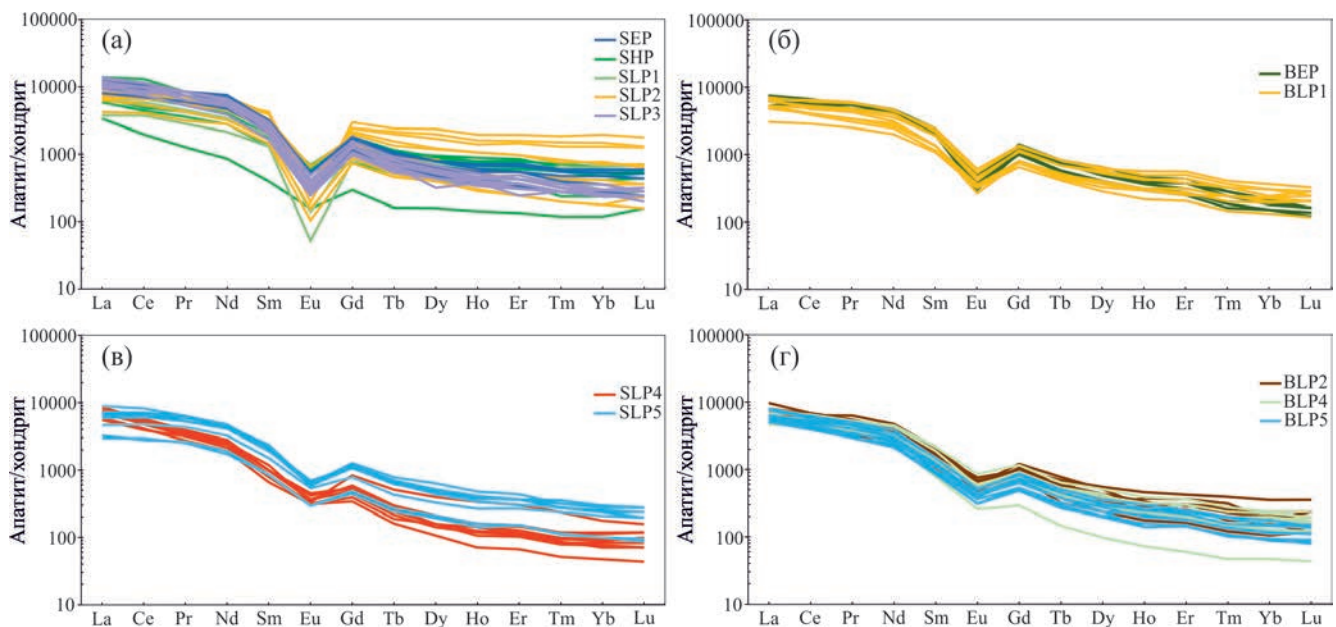
ср. зн. 6537), с которыми связано порфировое оруденение (фиг. 7б, г).

Так, для апатита из гранит-порфиров рудоносного штока Шахтаминского месторождения (SLP4) значение Eu/Eu^* варьирует от 0.33 до 0.66 (ср. зн. 0.54). На Быстринском месторождении в апатите рудоносных порфиров (BLP2–4) значение Eu/Eu^* составило от 0.36 до 0.62 (ср. зн. 0.47). При этом для апатитов из пород рудоносных штоков европиевая аномалия менее выраженная (фиг. 7в, г), а апатит из пород безрудных штоков характеризуется более выраженной европиевой аномалией, численное значение которой варьируют от 0.05 до 0.49 (ср. зн. 0.26).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Магматический апатит обычно формируется на ранних стадиях эволюции расплава как ликвидусная фаза; более поздняя гидротермальная генерация минерала образуется во время отделения гидротермального флюида (Bouzari et al., 2016). Очевидно, что магматический апатит без следов поздних гидротермально-метасоматических изменений может нести исходную информацию о составе родоначальной магмы (Xing et al., 2020; Pan et al., 2021; Xing et al., 2021). Поскольку изученные образцы отбирались из рудных месторождений, вполне логично предполагать наличие гидротермальных и/или гидротермально измененных апатитов. Однако петрографическое изучение шлифов не показывает существенных гидротермальных изменений пород. Результаты изучения валового состава магматических пород, апатит из которых был исследован, также подтверждает отсутствие значимых изменений (Nevolko et al., 2021).

Большинство проанализированных зерен апатита во всех изученных магматических породах находятся в виде включений в темноцветных минералах или в виде кристаллов в основной массе порфиров, что может свидетельствовать об их магматическом генезисе. Дополнительным контролем первично-магматического происхождения кристаллов апатита в работе служит диаграмма SiO_2 –MnO (Chen et al., 2017), на которой большинство составов минерала располагается в поле магматических разностей. Содержание Cl в изученных апатитах ниже (до 2 мас. %), чем в типичных гидротермальных апатитах (более 3%; Palma et al., 2019). Кроме того, зерна апатита из каждого проанализированного штока характеризуются идентичной формой спектров распределения REE, показывая только вариации в уровне концентрирования редкоземельных элементов. Все это в совокупности свидетельствует, что изученные



Фиг. 7. Нормированные на хондрит (Sun, McDonough, 1989) спектры редкоземельных элементов в апатите из магматических пород Шахтаминского (а, в) и Быстринского месторождений (б, г).

кристаллы апатита являются первично магматическими, следовательно, полученные в ходе исследования характеристики несут информацию о специфике родоначального расплава.

Схемы изоморфизма в апатитах

Апатит, распространенный аксессуарный минерал магматических пород среднего и кислого состава, имеет общую кристаллохимическую формулу $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})]$ и кристаллическую структуру, состоящую из тетраэдров PO_4 , CaI в девятерной координации, и Ca_2 , связанного с шестью атомами кислорода и одним анионом (Cl , F , OH). Структура апатита очень устойчива к искажениям и химическим замещениям и поэтому объединяет группу минералов с широким спектром составов (Pan, Fleet, 2002). Изоморфные замещения характерны для всех позиций: $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , REE, Y^{3+} ; $\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$, S^{6+} , As^{5+} и C^{4+} ; $\text{F}^- \leftrightarrow \text{Cl}^-$ и OH^- ; а также (Rakovan, Hughes, 2002, Parra-Avila et al., 2022):

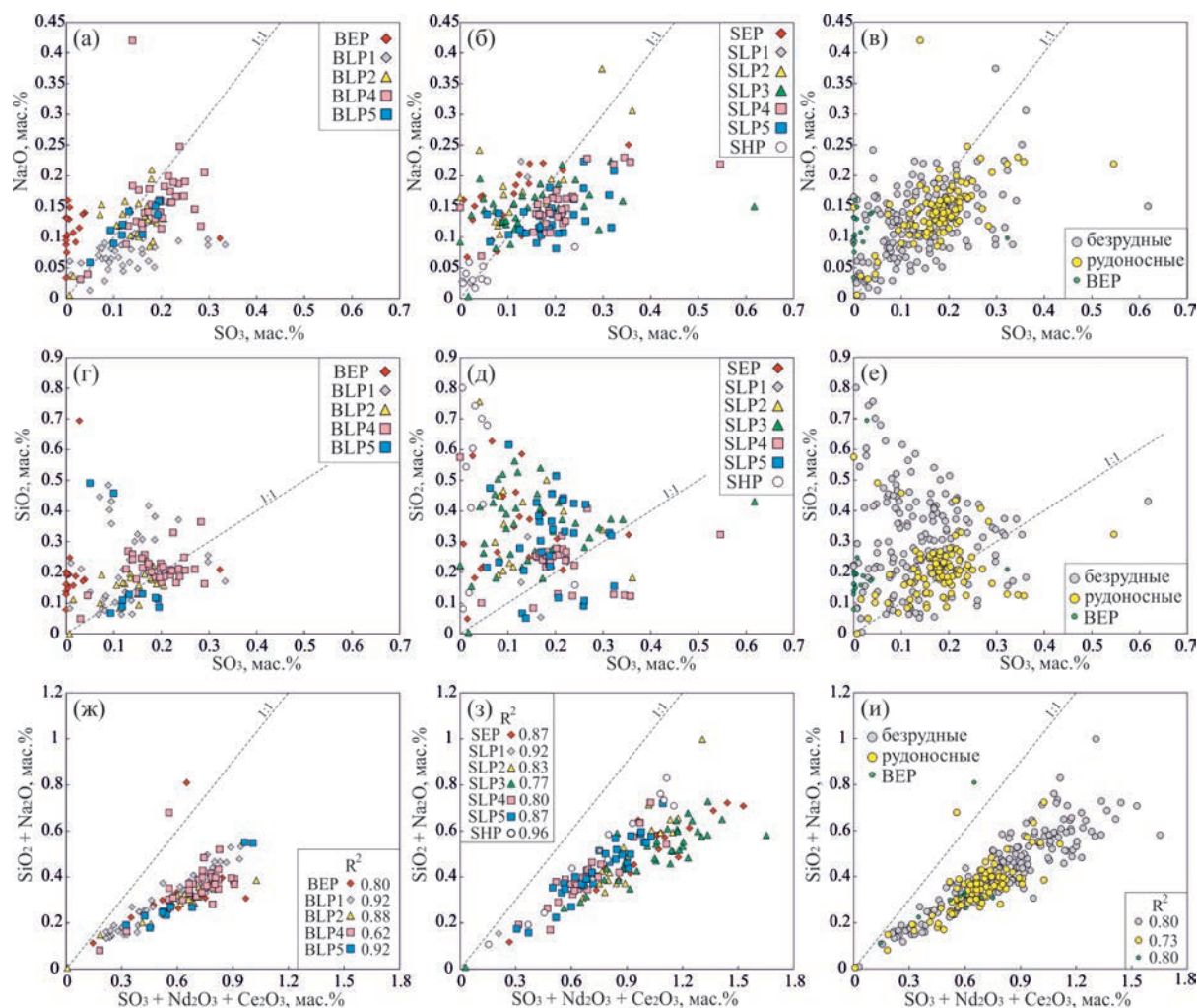
- 1) $\text{Ca}^{2+} + \text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{S}^{6+} + \text{Na}^+$
- 2) $2\text{P}^{5+} \leftrightarrow \text{S}^{6+} + \text{Si}^{4+}$
- 3) $\text{Si}^{4+} + 2\text{Na}^+ + 2\text{S}^{6+} + 4\text{REE}^{3+} \leftrightarrow 4\text{P}^{5+} + 5\text{Ca}^{2+}$
- 4) $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ + \text{S}^{6+} + (\text{REE}^{3+} + \text{Y}^{3+}) \leftrightarrow 2\text{P}^{5+} + 2\text{Ca}^{2+}$.

Изменение состава апатита проходит согласно этим реакциям замещения, которые могут выполняться и в нашем случае, что подтверждается корреляциями между соответствующими элементами. Согласно (1) и (2) схемам замещений, можно ожидать зависимость между содержанием S и Na,

а также S и Si. С увеличением содержания S должно увеличиваться содержание Na и/или Si. Однако зависимости между этими компонентами в нашем случае не было обнаружено (фиг. 8а–е). Таким образом, наиболее вероятными схемами замещения в изученных апатитах являются схемы (3) и (4) (фиг. 8ж–и).

Содержание летучих компонентов

Состав летучих компонентов в магматическом расплаве играет решающую роль при формировании порфировой минерализации, поскольку именно они ответственны за комплексы, которые способны к переносу Cu, Au, Mo и других металлов (Piccoli, Candela, 2002; Yardley, 2005; Jugo, 2009; Zhong et al., 2018). Обычно считается, что высокое содержание Cl в апатите (более 0.5 мас. % для апатита гранитоидов) указывает либо на существование гиперсолевых рассолов во время кристаллизации фенокристовых фаз, либо на последующую реакцию Cl-обмена между исходным апатитом с низким содержанием Cl и гиперсолевым рассолом (Imai, 2004). Однако, согласно ряду недавних исследований (Pan et al., 2021; Zhu et al., 2022), зерна апатита, расположенные в качестве включений в первичных минералах магматических пород, могут сохранять исходное содержание летучих компонентов, которое характеризует родоначальный расплав. Поскольку значительная часть проанализированных зерен соответствует этому



Фиг. 8. Корреляционные диаграммы основных и примесных компонентов в апатите из гранитоидов согласно наиболее распространенным схемам замещения: (а, г, ж) — апатиты из гранитоидов Быстринского месторождения; (б, д, з) — апатиты из гранитоидов Шахтаминского месторождения; (в, е, и) — вся выборка с разделением на апатиты из рудоносных и безрудных пород.

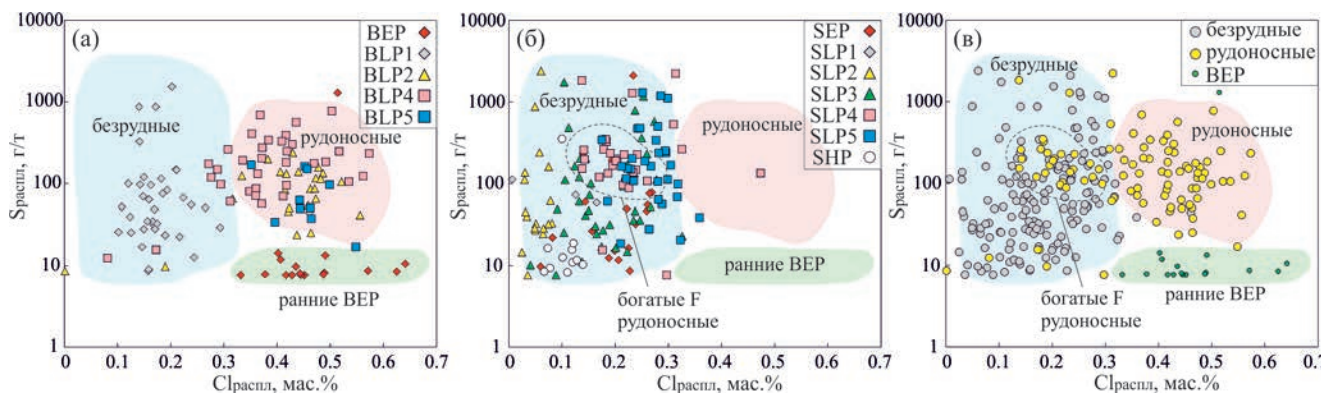
признаку, состав летучих в изученном апатите отражает исходное их содержание в магме.

Основные формы переноса металлов в соленом водном флюиде (200–600°C, плотность >0.3–0.4 г/см³) в условиях порфировых месторождений: для Cu — CuCl_2^- ($\pm \text{CuCl}_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$); для Mo — H_2MoO_4 , HMoO_4^- , MoO_2^{4-} , NaHMoO_4 , KHM_O_4 . Помимо Cu, хлоридные комплексы также важны для переноса таких металлов, как Pb, Zn, Fe (Kuzmanov, Pokrovsky, 2012 и ссылки там).

В апатите из рудоносных штоков Быстринского месторождения, характеризующегося значительно большими запасами меди, чем Шахтаминское месторождение, установлено более высокое содержание Cl (>0.8 мас. % для образцов из штоков BLP2–5). Халькофильные элементы (в первую очередь медь), а также золото более чувствительны к концентрации Cl, чем к F. Растворимость этих

металлов значительно возрастает с увеличением содержания Cl, поскольку он необходим для образования переносимых гидротермальными флюидами комплексов. Для апатита Мо–порфирового Шахтаминского месторождения характерны более низкие содержания Cl (менее 0.7 мас. %) вследствие его незначительного содержания в рудоначальном расплаве, что, по всей видимости, и стало причиной незначительных запасов меди на месторождении.

Содержание хлора в апатите из безрудного штока (BLP1) на Быстринском месторождении существенно ниже, чем в апатите из рудоносных штоков (BLP2–5) (фиг. 6г, ж). При этом данная закономерность не прослеживается в магматических породах Шахтаминского месторождения, где апатит из рудоносного штока (SLP4) не может быть выделен на основании относительно повышенного



Фиг. 9. Рассчитанные величины концентрации серы и хлора в родоначальном расплаве, из которого кристаллизовался апатит: (а) — Быстринское месторождение; (б) — Шахтаминское месторождение; (в) — вся выборка с разделением на апатиты из рудоносных и безрудных пород.

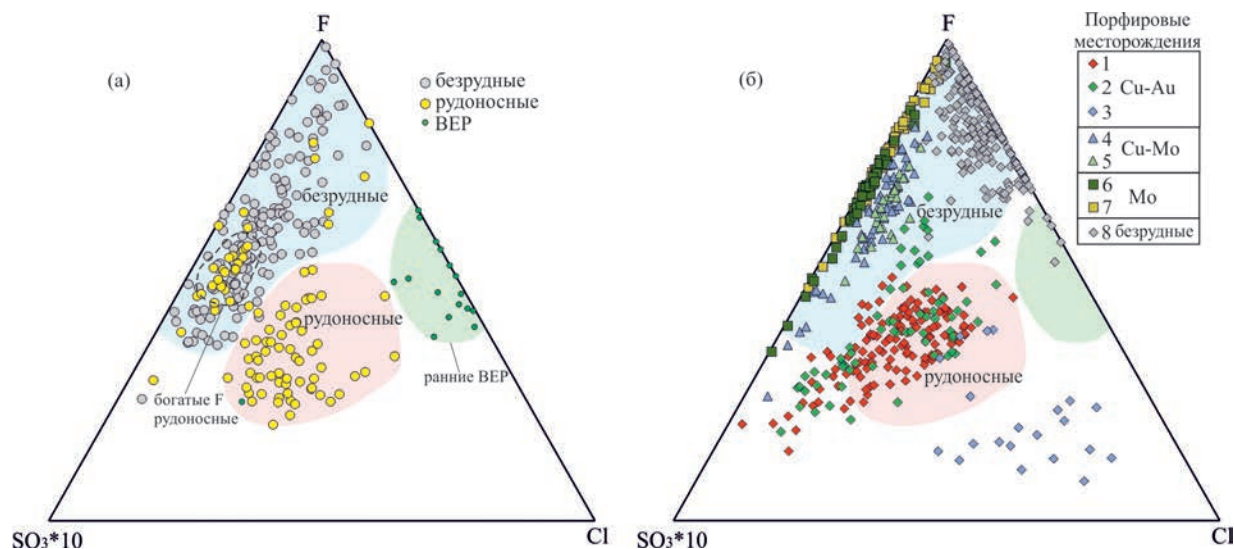
содержания хлора (фиг. бд, з). Все это доказывает важнейшую роль хлора в магматической системе как транспортирующего медь и золото агента, а также позволяет проводить первичную дискриминацию пород на потенциально рудоносные и безрудные (в контексте Cu-порфировых систем) по составу летучих компонентов в апатите. Одновременно с этим можно сделать вывод, что в Mo-порфировых месторождениях содержание хлора в магматической системе, вероятно, не играет решающей роли. Поскольку молибден в гидротермальных системах переносится в виде сложных кислородных комплексов (Kouzmanov, Rokrovski, 2012), решающая роль для формирования молибденовой минерализации отводится степени окисленности флюида и содержанию воды в родоначальном расплаве.

Содержание серы в апатите как отражение окислительно-восстановительных условий

Известно, что любой кристаллизующийся интрузив способен генерировать гидротермальные флюиды. В восстановительных обстановках в таких гидротермальных флюидах сера доминирует в виде HS^- , что позволяет ей экстрагировать металлы из расплава с образованием сульфидов и/или сульфидного расплава. Однако высокая степень окисления фракционирующей магмы, ответственной за формирование порфировых месторождений, приводит к доминированию сульфатной формы серы, которая, с одной стороны, подавляет раннюю сульфидную сегрегацию, с другой стороны — позволяет накапливаться в газовой фазе расплава (Richards, 2003; Loucks, 2014). Это подтверждается в том числе и экспериментальными данными, в которых концентрация S в апатите увеличивается с ростом фугитивности кислорода (Peng et al., 1997). Таким образом, по содержанию

серы в магматическом апатите можно следить за степенью окисленности расплава. Кроме того, сера необходима для формирования сульфидной минерализации на гидротермальной стадии развития порфировой системы.

Апатит из монцонитов ранней фазы Быстринского массива (BEP) и рудоносных порфировых штоков (BLP2–5) характеризуется близким уровнем содержания хлора, при этом существенно различается по содержанию серы. В апатите монцонитов Быстринского месторождения, согласно проведенным анализам, содержание серы обычно не превышает 0.04 мас. % SO_3 , что может быть связано с более восстановительной обстановкой и доминированием серы в расплаве в форме HS^- , в результате чего имела место ранняя кристаллизация сульфидных фаз. Данное предположение подтверждается наличием рассеянной первично магматической вкрапленности сульфидов (пирротин, халькопирит), установленной при петрографических исследованиях (Nevolko et al., 2021). Авторами ранних работ указываются различные минимальные уровни концентрации S в апатите из интрузивных пород, с которыми генетически связана Cu-порфировая минерализация: 0.25 мас. % (Frei, 1996); от 0.1 до 0.6 мас. % SO_3 (Imai, 2002; Грабежев и Воронина, 2012; Холоднов и др., 2016; Zhu et al., 2018); до 0.79 мас. % (Сао, 2021). В изученных объектах наибольшее значение концентрации S в апатите выявлено для рудоносных гранит-порфиров и гранодиорит-порфиров Быстринского месторождения (BLP2–5) (ср. зн. 0.17 мас. % SO_3) и гранодиорит-порфиров Шахтаминского комплекса (SLP4–5) (ср. зн. 0.2 мас. % SO_3). Таким образом, повышенное содержание серы в апатите является возможным критерием их потенциальной рудоносности и может рассматриваться как



Фиг. 10. Трехкомпонентные диаграммы дискриминации апатита из рудоносных и безрудных магматических пород в координатах Cl–F–10*SO₃ (мас. % нормированные на 100%): (а) по результатам текущего исследования; (б) 1–7: состав апатита из рудоносных магматических пород по литературным данным (1 — Cu–Au порфировое месторождение Ред Крис (Zhu et al., 2018); 2 — Cu–Au порфировое месторождение Кармен де Андаколло (Richards et al., 2017); 3 — Cu–Au порфировое месторождение Малмыж (неопубликованные данные авторов); 4 — Cu–Mo порфировое месторождение Цулун (Xu et al., 2021); 5 — Cu–Mo порфировое месторождение Чжунуо (Xu et al., 2021); 6 — Mo порфировое месторождение Хуоцзихэ (Xing et al., 2020); 7 — Mo порфировое месторождение Дахэйшань (Xing et al., 2021)); 8 — состав апатита из гранитоидов шахтаминского комплекса, с которыми не ассоциировано оруденение (неопубликованные данные авторов).

показатель окислительных обстановок родона- чальных расплавов (фиг. 6ж–и).

Оценка содержания *Su* и *Cl* в расплаве

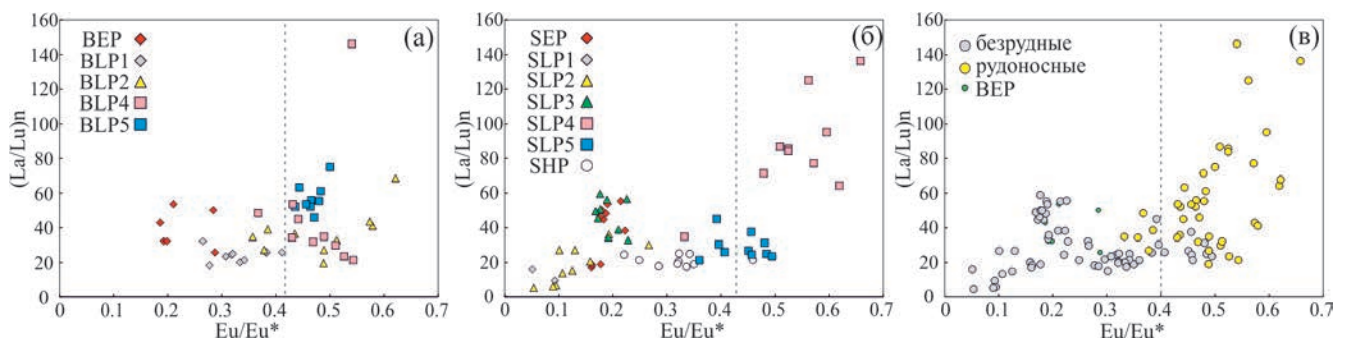
Согласно формуле Parat (2011), средние значения $S_{распл}$ в породах рудоносных штоков Быстринского месторождения BLP2–5 (ср. зн. 158.18 г/т, $n = 66$) выше, чем в образцах из безрудных пород BLP1 и БЕР (ср. зн. 147.07 г/т, $n = 37$ и ср. зн. 84.77 г/т, $n = 17$ соответственно). Оцененные $S_{распл}$ для образцов Шахтаминского месторождения наибольшие для гранитоидов штоков SLP4–5 (ср. зн. 314.29 г/т, $n = 59$). Для оценки содержания Cl в расплаве использовалась формула (Li, Hermann, 2017). Оцененные $Cl_{распл}$ в безрудных породах ранней фазы (БЕР) и рудоносных породах поздних штоков (BLP2–5) значительно больше (ср. зн. 0.42 мас. %, $n = 83$), чем в безрудных образцах BLP1 (ср. зн. 0.18 мас. %, $n = 37$). В магматических породах, распространенных на площади Шахтаминского месторождения, значения $Cl_{распл}$ для 4 рудоносного штока (SLP4) и потенциально рудного 5 штока (SLP5) близки (ср. зн. 0.22 мас. %, $n = 28$ и ср. зн. 0.27 мас. %, $n = 31$ соответственно). В то же время гранитоиды, с которыми не связано оруденение (SHP, SEP, SLP1–3), хоть и имеют перекрытие с рудоносными,

характеризуются меньшими оцененными содержаниями $Cl_{распл}$ (ср. зн. 0.15 мас. %, $n = 88$).

Как результат комбинирования оцененных параметров $S_{распл}$ и $Cl_{распл}$ в исходном расплаве была предложена дискриминационная диаграмма, на которой вынесены поля с характерными значениями для рудоносных и безрудных пород (фиг. 9). Образцы магматических пород рудоносных штоков Быстринского месторождения (BLP2–5) характеризуются $S_{распл} > 10$ г/т и $Cl_{распл} > 0.3$ мас. % (фиг. 9в). С учетом важнейшей роли хлора для транспортировки Cu и Au в гидротермальных системах полагаем, что диаграмма более применима для дискриминации магматических пород, с которыми генетически связано Cu–Au–Fe–порфирово-скарновая минерализация от интрузивов безрудных и продуцирующих Mo–порфировое оруденение.

Состав апатита как критерий рудоносности

Известно, что порфировые месторождения являются важными источниками Cu, Mo и Au. На основании преобладания того или иного металла нередко всю совокупность порфировых рудно-магматических систем разделяют на группы: Cu–порфировые, Mo–порфировые, Au–порфировые (Sillitoe, 2010). Одним из ключевых факторов,



Фиг. 11. Диаграмма отношения $(La/Lu)_n$ к Eu/Eu^* в апатите: (а) — Быстринское месторождение; (б) — Шахтаминское месторождение; (в) — вся выборка с разделением на апатиты из рудоносных и безрудных пород.

ответственных за доминирование какого-либо из металлов, считается исходный состав расплава, “набор” и содержание летучих компонентов. Как показали результаты проведенных нами исследований, критически важным летучим компонентом порфировых систем является сера, выступающая как монитор окислительно-восстановительных условий и необходимая для экстракции металлов и формирования сульфидной минерализации. Тогда как хлор является критически важным компонентом только для $Cu-(Au)$ -порфировых систем. Исходя из этого, нами предлагается дискриминационная диаграмма в координатах $Cl-F-10^*SO_3$ (фиг. 10а), позволяющая с определенной степенью надежности выделять продуктивные на $Cu-Au$ -порфировую минерализацию магматические образования. Диаграмма отражает: 1) содержание летучих в апатите (в первую очередь Cl , который необходим для формирования хлоридных комплексов); 2) содержание S в апатите, которое отражает окислительно-восстановительную обстановку (высокие значения шестивалентной серы показывают высокую степень окисленности исходной магмы). В центральную область графика попадают точки состава апатита, отобранного из рудоносных магматических пород Быстринского месторождения. Однако дискриминировать апатит из рудоносных штоков Шахтаминского Mo -порфирового месторождения от апатита безрудных пород с использованием данной диаграммы не представляется возможным.

С целью верификации предложенной диаграммы дискриминации рудоносных магматических пород от безрудных на основании состава летучих компонентов в апатите нами были использованы опубликованные данные по ряду порфировых месторождений с различной металлогенической специализацией и собственные неопубликованные данные (фиг. 10б). Положение точек состава апатита из рудоносных интрузий месторождений Ред Крис (Zhu et al., 2018) и Кармен де Андаколло (Richards et al., 2017), с которыми генетически

связана порфировая минерализация медного профиля, практически полностью отвечает предложенной области состава апатита рудоносных интрузий изученных месторождений Восточного Забайкалья. Состав апатита из рудоносной интрузии месторождения Малмыж (неопубликованные авторские данные) смещен в область Cl -обогащенного апатита, только часть точек отвечает области рудоносных интрузий. Апатит из рудоносных интрузий $Cu-Mo$ месторождений Цулун и Чжунуо (Xu et al., 2021) близок по составу апатиту из рудоносной интрузии Шахтаминского месторождения. Апатит из рудоносных интрузий монометалльных Mo -порфировых месторождений Хуоцзихэ (Xing et al., 2020) и Дахэйшань (Xing et al., 2021) практически не содержит хлора, однако характеризуется устойчивой примесью серы. Примечательно, что апатит из гранитоидов шахтаминского комплекса, с которыми не обнаруживается связь порфировой минерализации, характеризуется существенно фтористым составом летучих компонентов с незначительной примесью хлора и практически полным отсутствием серы. Проведенный анализ опубликованных данных по составу апатита из рудоносных интрузий порфировых месторождений с различной металлогенической специализацией подтверждает правомерность выделенных нами областей состава.

Для дискриминации апатита рудоносных штоков от минерала из безрудных пород возможно использование их редкоземельного состава. Так, более крутой наклон редкоземельных спектров в апатитах характерен для пород рудоносных штоков как Быстринского, так и Шахтаминского месторождений (фиг. 7в–г). Тогда как в апатите из пород безрудных штоков спектры распределения редкоземельных элементов менее фракционированы.

Дополнительным параметром, указывающим на окислительные обстановки расплава, может являться Eu/Eu^* отношение в апатите. Eu^{3+} имеет близкий ионный радиус с Ca^{2+} и легче замещает

его в структуре апатита (в сравнении с Eu^{2+}). Соответственно, численное выражение Eu/Eu^* отношения в апатите будет возрастать с увеличением степени окисленности расплава, из которого он формируется (Piccoli, Candela, 2002). Кроме того, на величину Eu -аномалии может влиять фракционная кристаллизация плагиоклаза (Richards, 2011; Lu et al., 2016). Однако считается, что высокое содержание воды в магме (≥ 4 мас. % H_2O) подавляет раннее фракционирование плагиоклаза в магматической камере (при высокой температуре и давлении) (Alonso—Pérez et al., 2009; Richards, 2011; Bissig et al., 2017; Rottier et al., 2020), что, в свою очередь, дает значения Eu/Eu^* , близкие к единице в эволюционировавших водосодержащих расплавах (Richards, Kerrich, 2007; Richards et al., 2012; Chiaradia et al., 2012; Loucks, 2014). Рассчитанные значения европиевой аномалии для апатита из гранитоидов рудоносных штоков Быстринского и Шахтаминского месторождений выше >0.4 . Более высокие значения Eu/Eu^* в апатите пород рудоносных штоков позволяют сделать вывод о высокой водонасыщенности и степени окисленности расплава. Полученные параметры в полной мере согласуются с результатами ранее проведенных исследований валового состава пород и геохимии цирконов, позволяющими предполагать аналогичные параметры родоначальных расплавов для рудоносных интрузий (Nevolko et al., 2021).

Комбинируя отношения $(\text{La}/\text{Lu})_n$ и Eu/Eu^* представляется возможным дискриминировать апатит из пород рудоносных штоков (как Cu —порфировых, так и Mo —порфировых) от апатита из безрудных пород (фиг. 11в). При этом для апатита из гранит-порфиров рудоносного штока Шахтаминского Mo —порфирового месторождения отношение $(\text{La}/\text{Lu})_n$ заметно выше, чем для апатита из рудоносных гранитоидов Быстринского месторождения. Вероятно, это может быть объяснено тем, что в Mo —порфировых системах содержание воды и степень окисленности расплава имеют большее значение (Du et al., 2019), нежели в Cu —порфировых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Апатит из пород, с которыми генетически связано порфировое оруденение, характеризуется более высокими значениями серы (>0.10 мас. % SO_3), в отличие от апатита из безрудных пород, что позволяет проводить первичный скрининг индикаторных на порфировое оруденение характеристик гранитоидов.

Высокое содержание Cl в апатите (>0.80 мас. %) из рудоносных пород Быстринского месторождения

в сочетании с повышенным содержанием серы может рассматриваться как возможный критерий наличия относительно богатой медью порфировой минерализации.

Для апатита из рудоносных штоков Шахтаминского и Быстринского месторождений характерно значение $\text{Eu}/\text{Eu}^* > 0.4$, а отношение $(\text{La}/\text{Lu})_n > 20$, что является следствием высокой водонасыщенности и степени окисленности расплава.

Полученные результаты позволяют последовательно использовать дискриминационные диаграммы для апатита в координатах Eu/Eu^* — $(\text{La}/\text{Lu})_n$ и Cl — F — 10^*SO_3 , отделять рудоносные магматические породы от безрудных (в контексте порфировых систем) и делать предположение о доминирующем типе минерализации — Cu —(Au)—порфировые или Mo —порфировые.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400237—8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берзина А.П., Берзина А.Н., Гимон В.О., Крымский Р.Ш., Ларионов А.Н., Николаева И.В., Серов П.А. Шахтаминская Mo —порфировая рудно-магматическая система (Восточное Забайкалье): возраст, источники, генетические особенности // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 6. С. 764—786.
- ГГК-200 М-50-Х, М-50-IV [Электронный ресурс] — URL: <http://www.geolkart.ru/>
- Грабежеев А.И., Грабежеев 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.
- Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натанов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. М.: Недра, 1990. Кн. 1. 328 с.
- Зорин Ю.А., Беличенко В.Г., Рутштейн И.Г., Зорина Л.Д., Спиридонов А.М. Геодинамика западной части Монголо-Охотского складчатого пояса и тектоническая позиция рудных проявлений золота в Забайкалье // Геология и геофизика. 1998. Т. 39 № 11. С. 1578—1586.
- Киселёва Г.Д., Языкова Ю.И., Коваленкер В.А., Трубкин Н.В., Борисовский С.Е. Типоморфизм самородного золота как индикатор различных типов оруденения крупного скарново-порфирового Au — Fe — Cu месторождения Быстринское, Восточное Забайкалье // Руды и металлы. 2020. № 1. С. 51—68. <https://doi.org/10.24411/0869-5997-2020-10005>
- Коваленкер В.А., Абрамов С.С., Киселева Г.Д., Крылова Т.Л., Языкова Ю.И., Бортников Н.С. Крупное Быстринское Cu — Au — Fe месторождение (Восточное Забайкалье) — первый в России пример ассоциированной

- с адakitami скарново-порфировой рудообразующей системы // ДАН. 2016. Т. 468. № 5. С. 547–552.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216170205>
- Коваленкер В.А., Плотинская О.Ю., Киселева Г.Д., Минервина Е.А., Борисовский С.Е., Жиличева О.М., Языкова Ю.И. Шеелит скарново-порфирового Cu-Au-Fe месторождения Быстринское (Восточное Забайкалье, Россия): генетические следствия // Геология руд. месторождений. 2019. Т. 61. № 6. С. 67–88.
<https://doi.org/10.31857/S0016-777061667-88>
- Коваленкер В.А., Трубкин Н.В., Абрамова В.Д., Плотинская О.Ю., Киселева Г.Д., Борисовский С.Е., Языкова Ю.И. Типоморфные характеристика молибденита Cu-Au-Fe-порфирово-скарнового месторождения, Восточное Забайкалье, Россия // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 1. С. 68–90.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216170205>
- Рутштейн И.Г. Геологическая карта Российской Федерации с объяснительной запиской. Издание второе. Серия Приаргунская. Лист М-50-IV (Шелопутино). Ред. Рутштейн И.Г., Богач Г.И. и др. С-Пб.: ГГУП “Читагеолсъемка”, 2002.
- Холоднов В.В., Серавкин И.Б., Косарев А.М., Коновалова Е.В., Шагалов Е.С. Распределение галогенов и серы в апатитах медно-порфировых месторождений Южного Урала (новые данные) // Минералогия. 2016. № 1. С. 54–65.
- Alonso-Pérez R., Müntener O., Ulmer P. Igneous garnet and amphibole fractionation in the roots of island arcs: Experimental constraints on andesitic liquids // Contrib. Miner. Petrol. 2009. V. 157. № 4. P. 541–558.
<https://doi.org/10.1007/s00410-008-0351-8>
- Ayers J.C., Watson E.B. Solubility of apatite, monazite, zircon, and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry // Philos. Trans. R. Soc. 1991. V. 335. P. 365–375.
<https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0052>
- Berzina A.N., Berzina A.P., Gimon V.O. Paleozoic–Mesozoic porphyry Cu (Mo) and Mo (Cu) deposits within the southern margin of the Siberian Craton: Geochemistry, geochronology, and petrogenesis (a review) // Minerals. 2016. V. 6. № 4. P. 125.
<https://doi.org/10.3390/min6040125>
- Bissig T., Leal-Mejía H., Stevens R.B., Hart C.J. High Sr/Y magma petrogenesis and the link to porphyry mineralization as revealed by garnet-bearing I-Type granodiorite porphyries of the Middle Cauca Au-Cu Belt, Colombia // Econ. Geol. 2017. V. 112. P. 551–568.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.112.3.551>
- Bouzari F., Hart C.J., Bissig T., Barker S. Hydrothermal alteration revealed by apatite luminescence and chemistry: a potential indicator mineral for exploring covered porphyry copper deposits // Econ. Geol. 2016. V. 111 № 6. P. 1397–1410.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.111.6.1397>
- Cao K., Yang Z.M., Hou Z.Q., White N.C., Yu C. Contrasting porphyry Cu fertilities in the Yidun arc, eastern Tibet: Insights from zircon and apatite compositions and implications for exploration // Soc. Econ. Geol. 2021. V. 24. P. 231–255.
<https://doi.org/10.5382/SP.24.13>
- Cao M.J., Li G.M., Qin K.Z., Seitmuratova E.Y., Liu Y.S. Major and trace element characteristics of apatites in granitoids from Central Kazakhstan: implications for petrogenesis and mineralization // Resour. Geol. 2012. V. 62. № 1. P. 63–83.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2011.00180.x>
- Chen L., Yan Z., Wang Z.Q., Wang K.M. Characteristics of apatite from 160–140 Ma Cu(Mo) and Mo(W) deposits in East Qinling // Acta Geol. Sin. 2017. 91. P. 1925–1942 (in Chinese with English abstract).
- Chen L., Zhang Y. In situ major-, trace-elements and Sr-Nd isotopic compositions of apatite from the Luming porphyry Mo deposit, NE China: constraints on the petrogenetic-metallogenic features // Ore. Geol. Rev. 2018. V. 94. P. 93–103.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.01.026>
- Chiaradia M., Ulianov A., Kouzmanov K., Beate B. Why large porphyry Cu deposits like high Sr/Y magmas? // Sci. Rep. 2012. V. 2. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1038/srep00685>
- Cooke D.R., Wilkinson J.J., Baker M., Agnew P., Martin H., Chang Z., Chen H., Gemmel J.B., Wilkinson C.C., Inglis S., Danyushevsky L., Gilbert S., Hollings P. Using mineral chemistry to detect the location of concealed porphyry deposits — an example from Resolution // Arizona. 27th International Association of Geochemistry Symposium — conference proceedings, USA, 20–24th April. USA. 2015. P. 1–6.
- Du J.G., Mao J.W., Du Y.S. Redox state and water content changes of magma during amphibole accumulation process: Tongling example // Ore Geol. Rev. 2021. V. 139. P. 104523.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104523>
- Du J.G., Wang G.W., Jia L.H. In situ major and trace element compositions of apatites from Luanchuan orecluster: Implications for porphyry Mo mineralization // Ore Geol. Rev. 2019. V. 115. P. 103174.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103174>
- Frei R. Sulfur in bulk rock and igneous apatite; tracing mineralized and barren trends in intrusions // Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen. 1996. V. 76. № 1. P. 57–73.
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. GLITTER: Data reduction software for laser ablation ICP-MS, in Sylvester, P. (ed.), Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues: Mineralogical Association of Canada, Short Course Series. 2008. V. 40. P. 307–311.
- Imai A. Metallogensis of porphyry Cu deposits of the western Luzon arc, Philippines: K-Ar ages, SO₃ contents of microphenocrystic apatite and significance of intrusive rocks // Resour. Geol. 2002. V. 52. P. 147–161.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2002.tb00127.x>
- Imai A. Variation of Cl and SO₃ Contents of Microphenocrystic Apatite in Intermediate to Silicic Igneous Rocks of Cenozoic Japanese Island Arcs: Implications for Porphyry Cu Metallogensis in the Western Pacific Island Arcs // Resour. Geol. 2004. V. 54. P. 357–372.
<https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2004.tb00211.x>
- Jahn B.M., Litvinovsky B.A., Zanzvilevich A.N., Reichow M. Peralkaline granitoid magmatism in the Mongolian–Transbaikalian

- Belt: evolution, petrogenesis and tectonic significance // *Lithos*. 2009. V. 113. № 3–4. P. 521–539.
<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2009.06.015>
- Jugo P.J. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas // *Geology*. 2009. V. 37. № 5. P. 415–418.
<https://doi.org/10.1130/G25527A.1>
- Kouzmanov K., Pokrovski G.S. Hydrothermal controls on metal distribution in porphyry Cu (–Mo–Au) systems // *Geol. Soc. Spec. Publ.* 2012. V. 16. P. 573–618.
<https://doi.org/10.5382/SP.16.22>
- Li H., Hermann J. Chlorine and fluorine partitioning between apatite and sediment melt at 2.5 GPa, 800 C: A new experimentally derived thermodynamic model // *Am. Min.* 2017. V. 102. № 3. P. 580–594.
<https://doi.org/10.2138/am-2017-5891>
- Li Z., Li B., Li P., Sun Ya., Shi Yu. Petrogenesis and magma fertility of the Heishishan skarn deposit, East Kunlun, NW China: Insights from geochronology, mineralogy, geochemistry, and Sr–Nd–Hf isotopes // *Ore Geol. Rev.* 2023. P. 105436.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105436>
- Loucks R.R. Distinctive composition of copper-ore-forming arc magmas // *Austr. J. Earth Sci.* 2014. V. 61. P. 5–16.
<https://doi.org/10.1080/08120099.2013.865676>
- Lu Y.J., Loucks R.R., Fiorentini M., McCuaig T.C., Evans N.J., Yang Z.M., Hou Z.Q., Kirkland C.L., Parra-Avila L.A., Kobussen A. Zircon compositions as a pathfinder for porphyry Cu ± Mo ± Au deposits // *Soc. Econ. Geol. Special Publ.* 2016. V. 19. P. 329–347.
<https://doi.org/10.5382/SP.19.13>
- Miles A.J., Graham C.M., Hawkesworth C.J., Gillespie M.R., Hinton R.W., Bromiley G.D. Apatite: a new redox proxy for silicic magmas? // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 132. P. 101–119.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.040>
- Nevolko P.A., Svetlitskaya T.V., Savichev A.A., Vesnin V.S., Fominykh P.A. Uranium–Pb zircon ages, whole-rock and zircon mineral geochemistry as indicators for magmatic fertility and porphyry Cu–Mo–Au mineralization at the Bystrinsky and Shakhtama deposits, Eastern Transbaikalia, Russia // *Ore Geol. Rev.* 2021. V. 139. P. 104532.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2021.104532>
- Palma G., Barra F., Reich M., Valencia V., Simon A.C., Vervoort J., Leisen M., Romero R. Halogens, trace element concentrations, and Sr–Nd isotopes in apatite from iron oxide-apatite (IOA) deposits in the Chilean iron belt: Evidence for magmatic and hydrothermal stages of mineralization // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2019. V. 246. P. 515–540.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.12.019>
- Pan L.C., Hu R.Z., Oyebamiji A., Wu H.Y., Li J.W., Li J.X. Contrasting magma compositions between Cu and Au mineralized granodiorite intrusions in the Tongling ore district in South China using apatite chemical composition and Sr–Nd isotopes // *Am. Mineral.* 2021. V. 106. № 12. P. 1873–1889.
<https://doi.org/10.2138/am-2021-7497>
- Pan Y., Fleet M.E. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 48. № 1. P. 13–49.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2>
- Parat F., Holtz F., Klügel A. S-rich apatite-hosted glass inclusions in xenoliths from La Palma: Constraints on the volatile partitioning in evolved alkaline magmas // *Contrib. Miner. Petrol.* 2011. V. 162. P. 463–478.
<https://doi.org/10.1007/s00410-011-0606-7>
- Parra-Avila L.A., Hammerli J., Kemp A.I.S., Rohrlach B., Loucks R., Lu Y., Williams I.S., Martin L., Roberts M.P., Fiorentini M.L. The long-lived fertility signature of Cu–Au porphyry systems: Insights from apatite and zircon at Tampakan, Philippines // *Contrib. Mineral.* 2022. V. 177. № 2. P. 18.
<https://doi.org/10.1007/s00410-021-01878-2>
- Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. Nomenclature of the apatite supergroup minerals // *European J. of Mineral.* 2010. V. 22. P. 163–179.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
- Peng G., Luhr J.F., McGee J.J. Factors controlling sulfur concentrations in volcanic apatite // *Am. Min.* 1997. V. 82. P. 1210–1224. <https://doi.org/10.2138/am-1997-11-1217>
- Piccoli P.M., Candela P.A. Apatite in Igneous Systems // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 48. № 1. P. 255–292.
<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.6>
- Rakovan J., Hughes M.J. Phosphates: geochemical, geological & material importance // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. V. 48. P. 19–33.
- Richards J. High Sr/Y arc magmas and porphyry Cu±Mo±Au deposits: Just add water // *Econ. Geol.* 2011. V. 106. P. 1075–1081.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.106.7.1075>
- Richards J., Kerrich R. Adakite-like rocks: their diverse origins and questionable role in metallogenesis // *Econ. Geol.* 2007. V. 102. P. 1–40.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.102.4.537>
- Richards J.P., López G.P., Zhu J.J., Creaser R.A., Locock A.J., Mumin A.H. Contrasting tectonic settings and sulfur contents of magmas associated with Cretaceous porphyry Cu±Mo±Au and intrusion-related iron oxide Cu–Au deposits in northern Chile // *Econ. Geol.* 2017. V. 112(2). P. 295–318.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.112.2.295>
- Richards J., Spell T., Rameh E., Razique A., Fletcher T. High Sr/Y magmas reflect arc maturity, high magmatic water content, and porphyry Cu±Mo±Au potential: Examples from the Tethyan arcs of central and eastern Iran and western Pakistan // *Econ. Geol.* 2012. V. 107. P. 295–332.
<https://doi.org/10.2113/econgeo.107.2.295>
- Richards J.P. Tectono-magmatic precursors for porphyry Cu–(Mo–Au) deposit formation // *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* 2003. V. 98. P. 1515–1533.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.98.8.1515>
- Rottier B., Audétat A., Koděra P., Lexa J. Origin and evolution of magmas in the porphyry Au-mineralized Javorie volcano (Central Slovakia): evidence from thermobarometry, melt inclusions, and sulfide inclusions // *J. Petrol.* 2020. V. 60. № 12. P. 2449–2482.
<https://doi.org/10.1093/petrology/egaa014>
- Savichev A.A., Nevolko P.A., Kolpakov V.V., Redin Y.O., Mokrushnikov V.P., Svetlitskaya T.V., Sukhorukov V.P. Typomorphic

- features of placer gold from the Bystrinsky ore field with Fe-Cu-Au skarn and Mo-Cu-Au porphyry mineralization (Eastern Transbaikalia, Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2021. V. 129. P. 103948. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103948>
- Sillitoe R.H.* Porphyry copper systems // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 1. P. 3–41. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3>
- Sun S.S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications on mantle composition and processes in so unders AD. In: Norry, M.J. (Ed.), *Magmatism in the Ocean Basins* // *Geo L. Soc. Spe Publ.* 1989. V. 42. P. 313–345. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Svetlitskaya T.V., Nevolko P.A.* New whole-rock skarn and porphyry fertility indicators: Insights from Cu-Au-Fe skarn and Cu-Mo-Au porphyry deposits in Eastern Transbaikalia, Russia // *Ore Geol. Rev.* 2022. P. 105108. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.105108>
- Tang M., Lee C.T.A., Ji W.Q., Wang R., Costin G.* Crustal thickening and endogenic oxidation of magmatic sulfur // *Sci. Adv.* 2020. V. 6. № 31. P. eaba6342. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba6342>
- Tepper J.H., Kuehner S.M.* Complex zoning in apatite from the Idaho Batholith; a record of magma mixing and intracrystalline trace element diffusion // *Am. Min.* 1999. V. 84. № 4. P. 581–595. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0412>
- Warr L.N.* IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineral. Magazine.* 2021. V. 85. № 3. P. 291–320. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
- Webster J.D., Piccoli P.M.* Magmatic apatite: a powerful, yet deceptive, mineral // *Elements.* 2015. V. 11 № 3. P. 177–182. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.177>
- Xing K., Shu Q., Lentz D.R.* Constraints on the formation of the giant Daheishan porphyry Mo deposit (NE China) from whole-rock and accessory mineral geochemistry // *J. Petrol.* 2021. V. 62. № 4. P. egab018. <https://doi.org/10.1093/petrology/egab018>
- Xing K., Shu Q.H., Lentz D.R., Wang F.Y.* Zircon and apatite geochemical constraints on the formation of the Huojihe porphyry Mo deposit in the Lesser Xing'an Range, NE China // *Am. Mineral.* 2020. V. 105. № 3. P. 382–396. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7226>
- Xu B., Hou Z.Q., Griffin W.L., Lu Y., Belousova E., Xu J.F., O'Reilly, S.Y.* Recycled volatiles determine fertility of porphyry deposits in collisional settings // *Am. Mineral.: J. Earth and Planet. Mater.* 2021. V. 106(4). P. 656–661. <https://doi.org/10.2138/am-2021-7714>
- Yardley B.W.* 100th Anniversary Special Paper: metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation // *Econ. Geol.* 2005. V. 100. № 4. P. 613–632. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.4.613>
- Zhang K.J., Yan L.L., Ji C.* Switch of NE Asia from extension to contraction at the mid-Cretaceous: A tale of the Okhotsk oceanic plateau from initiation by the Perm Anomaly to extrusion in the Mongol–Okhotsk ocean? // *Earth-Sci. Rev.* 2019. V. 198. P. 102941. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.102941>
- Zhong S.H., Feng C.Y., Seltmann, R., Li D.X., Dai Z.H.* Geochemical contrasts between Late Triassic ore-bearing and barren intrusions in the Weibao Cu–Pb–Zn deposit, East Kunlun Mountains, NW China: constraints from accessory minerals (zircon and apatite) // *Miner. Depos.* 2018. V. 53. P. 855–870. <https://doi.org/10.1007/s00126-017-0787-8>
- Zhu J.J., Hu R., Bi X.W., Hollings P., Zhong H., Gao J.F., Pan L.C., Huang L.M., Wang, D.Z.* Porphyry Cu fertility of eastern Paleo-Tethyan arc magmas: Evidence from zircon and apatite compositions // *Lithos.* 2022. V. 424. P. 106775. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2022.106775>
- Zhu J.J., Richards J.P., Rees C., Creaser R., DuFrane S.A., Locock A., Petrus J.A., Lang, J.* Elevated Magmatic Sulfur and Chlorine Contents in Ore-Forming Magmas at the Red Chris Porphyry Cu-Au Deposit, Northern British Columbia, Canada // *Econ. Geol.* 2018. V. 113. № 5. P. 1047–1075. <https://doi.org/10.5382/econgeo.2018.4581>
- Zorin Yu.A., Zorina L.D., Spiridonov A.M., Rutsh-tein I.G.* Geodynamic setting of gold deposits in Eastern and Central Trans-Baikal-Chita Region, Russia // *Ore Geol. Rev.* 2001. V. 17. P. 215–232. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(00\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(00)00015-9)