

УДК: 54.027;553.064/065(470/5)

DOI: 10.24930/2500-302X-2024-24-5-929-937

## Изотопы меди в минералах Михеевского золото-медно-порфирового месторождения (Южный Урал)

С. В. Прибавкин, Т. Г. Окунева, Н. Г. Солошенко

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, 620110,  
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: pribavkin@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г., принята к печати 19.08.2024 г.

**Объект исследования.** Минералы меди Михеевского золото-медно-порфирового месторождения Южного Урала. **Цель.** Получение первых данных об изотопном составе меди в минералах различных типов руд крупнейшего на Урале порфирового месторождения, их интерпретация. **Методы.** Определение величин изотопного отношения  $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$  проводилось в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой – Neptune Plus. Выполнен анализ 12 образцов из трех основных технологических типов руд месторождения. **Результаты.** Интервалы значений  $\delta^{65}\text{Cu}$  в минералах сульфидных руд (халькопирите, блеклой руде) составили  $-0.36...+0.25\text{‰}$ , рыхлых руд (борнит, халькопирит, халькозин, пирит) –  $-0.64...+0.68\text{‰}$ , окисленных руд (малахит, азурит) –  $-2.14...+0.30\text{‰}$ . **Выводы:** Отсутствие широких вариаций значений  $\delta^{65}\text{Cu}$  указывает на формирование месторождения в условиях ограниченного числа стадий гидротермального рудообразования, связанных с эволюцией единой гидротермальной системы. Полученные данные сопоставимы со значениями  $\delta^{65}\text{Cu}$  в месторождениях порфирового типа разных регионов мира. Они дополняют базу знаний по распределению изотопов меди в минералах рудных месторождений.

**Ключевые слова:** изотопы меди, Михеевское месторождение, Урал

### Источник финансирования

Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы ИГГ УрО РАН № 123011800009-9

## Cu isotopes in minerals of the Mikheevskoe gold-copper-porphyry deposit (Southern Urals)

Sergey V. Pribavkin, Tatiana G. Okuneva, Nataliya G. Soloshenko

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,  
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: pribavkin@igg.uran.ru

Received 01.07.2024, accepted 19.08.2024

**Research subject.** Minerals of Cu from the Mikheevskoe gold-copper-porphyry deposit in the Southern Urals. **Aim.** To obtain preliminary data on the isotopic composition of Cu in minerals of various ore types from the largest porphyry deposit of the Urals followed by their interpretation. **Methods.** The  $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$  isotope ratio values were determined using a multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer Neptune Plus at the Research Center “Geoanalytik” (IGG of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences). In total, 12 samples of three main technological ore types from this deposit were analyzed. **Results.** The  $\delta^{65}\text{Cu}$  values in the minerals of sulfide, friable, and oxidized ores ranged from  $-0.36$  to  $+0.25\text{‰}$  (chalcopyrite, fahlore), from  $-0.64$  to  $+0.68\text{‰}$  (bornite, chalcocite, pyrite), and from  $-2.14$  to  $+0.30\text{‰}$  (malachite, azurite), respectively. **Conclusions:** The absence of wide variations in  $\delta^{65}\text{Cu}$  values indicates the formation of the deposit under the conditions of a limited number of stages of hydrothermal ore formation, associated with the evolution of a single hydrothermal system. The obtained data agree well with the values of  $\delta^{65}\text{Cu}$  in porphyry-type deposits from different regions of the world. The conducted study contributes to the current knowledge on behavior of Cu-isotopes in minerals from ore deposits.

**Keywords:** Cu isotope ratios, Mikheevsk deposit, Urals

### Funding information

The research was carried out within the framework of the State tasks of the IGG of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, topic No. 123011800009-9

**Для цитирования:** Прибавкин С.В., Окунева Т.Г., Солошенко Н.Г. (2024) Изотопы меди в минералах Михеевского золото-медно-порфирового месторождения (Южный Урал). *Литосфера*, 24(5), 929-937. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-929-937>

**For citation:** Pribavkin S.V., Okuneva T.G., Soloshenko N.G. (2024) Cu isotopes in minerals of the Mikheevskoe gold-copper-porphyry deposit (Southern Urals). *Lithosphere (Russia)*, 24(5), 929-937. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-929-937>

## ВВЕДЕНИЕ

Медь имеет два стабильных изотопа –  $^{63}\text{Cu}$  (69.15%) и  $^{65}\text{Cu}$  (30.85%), соотношение которых в медных минералах предоставляет ценную информацию об ее источниках в рудных месторождениях. С помощью данных изотопов становится возможным изучение источников промышленно важных металлов, рудообразующих металлоносных флюидов, их термальной эволюции, фазовой сепарации, окислительно-восстановительных реакций и даже участия микроорганизмов в минералообразовании (Larson et al., 2003; Maher, Larson, 2007; Mathur et al., 2009; Palacios et al., 2011; Cooke et al., 2014; Wu et al., 2017; Kim et al., 2019; Liu et al., 2021 и др.). Кроме того, различия в изотопном составе меди минералов могут быть полезным индикатором для определения типа (первичного и вторичного) руд и даже использованы для оценки переноса Cu в масштабе месторождения и прогнозирования не выявленных месторождений (Markl et al., 2006; Asael et al., 2007; Mathur et al., 2009, 2012, 2013, 2018; Wu et al., 2017).

В данной работе приводятся и обсуждаются данные изотопного состава меди в минералах основных технологических типов руд Михеевского месторождения. Целью работы является расширение знаний по изотопному составу меди рудных месторождений различных геологических обстановок, в частности месторождений порфирового типа.

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

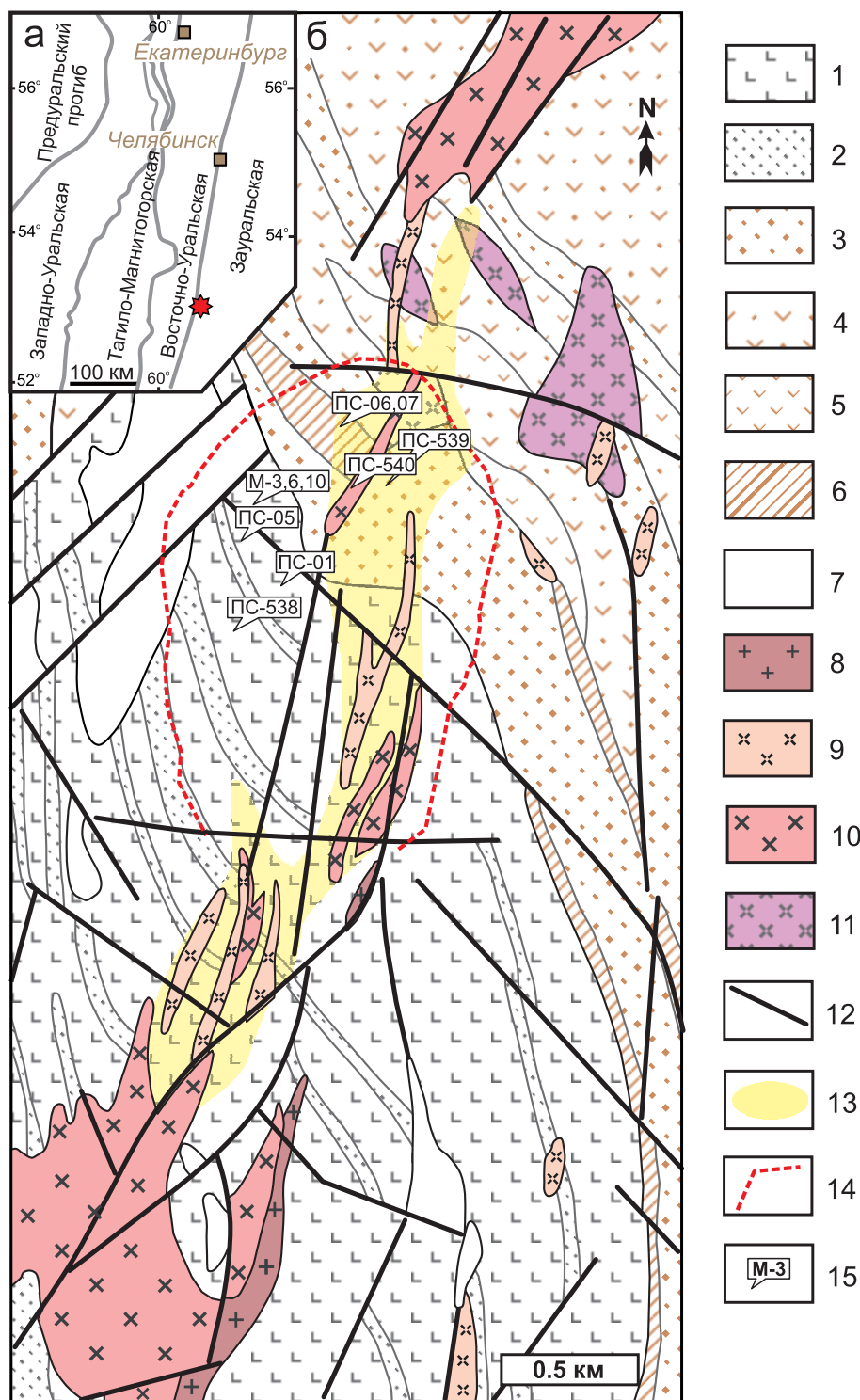
Михеевское порфировое месторождение находится близ г. Карталы Челябинской области и является одним из крупнейших на Урале по запасам Cu и Au. Располагаясь в Зауральской синклинической мегазоне (Белгородский и др., 1991; Грабежев, Белгородский, 1992; и др.), оно входит в состав Новониколаевско-Тарутинской рудной зоны порфировой минерализации. Месторождение приурочено к полосе развития дайкового комплекса диоритовых, кварцдиоритовых порфириров, которая простирается с севера на юг между двумя крупными штоками диорита (рис. 1). Цирконологический возраст даек –  $356 \pm 6$  млн лет (Грабежев, Ронкин, 2011). Re-Os возраст молибденита из руд месторождения –  $357 \pm 2.4$  млн лет (Tessalina, Plotinskaya, 2017).

Рудные тела представлены измененными серицитизацией, пропилитизацией, аргиллизацией вулканогенно-осадочными породами (базальты, андезибазальты, гиадокластиты, туфопесчаники, кремнистые сланцы, туфиты)  $D_3$ - $C_1$  возраста и дайками гранитоидов михеевского комплекса  $C_1$  (Белгородский и др., 1991; Грабежев, Белгородский, 1992; Грабежев, 2014). Они содержат вкра-

пленную и прожилково-вкрапленную сульфидную минерализацию.

Основной промышленно-технологический тип руд представлен вкрапленными и прожилковыми сульфидными рудами, формирующимися в две стадии. Руды первой стадии сопровождаются зонами пропилитизации. Они имеют борнит-халькопиритовый состав в центральных частях рудных штоков месторождения и халькопирит-пиритовый, пиритовый – на флангах. Им сопутствуют минералы Mo, Au, Ag, Te. Жильные золото-полиметаллические руды второй стадии сопряжены с листовитоподобными породами и имеют подчиненное значение. Руды третьей стадии выделены во второй промышленно-технологический тип т.н. рыхлых сульфидных руд. Они сопряжены с аргиллизитами и включают минералы Cu, Zn, Pb, As, Se, Mo. Термин “рыхлые руды” ранее относился к площадным и линейным корам выветривания. Впоследствии показано, что рыхлые щебнисто-глинистые образования с неокисленными сульфидами относятся к аргиллизитам. Они состоят в основном из кварца, иллита/гидрослюда, хлорита, карбонатов, каолинита, углеродистого вещества (низкотемпературного битума), сульфидов (от 1 до 5%). Часто они сопровождаются тонкими прожилками сидерита с сульфидами. Пирит, халькопирит, сульфиды меди, молибденит здесь являются основными рудными минералами. Подробное минералогическое описание первичных типов руд и стадий рудообразования на месторождении приведено в работе О.Ю. Плотинской (Plotinskaya et al., 2018). Окисленные руды четвертой стадии (третий промышленно-технологический тип) приурочены к верхней части зоны гипергенеза месторождения. Представлены элювиальными образованиями кварцево-глинистого состава с примесью щебнистого материала. На верхних горизонтах зоны окисления первичные структуры пород обычно не сохраняются, но наблюдаются на ее нижних горизонтах. Руды представлены рассеянной вкрапленной и прожилково-вкрапленной окисленной медной минерализацией. В их составе преобладают гетит, лимонит, малахит, азурит, реже встречается хризокolla, халькозин, ковелин.

Исследуемые образцы первичных сульфидных руд представлены пропилитизированными гранодиорит-порфирами, содержащими вкрапленность пирита и халькопирита (1–5 об. %). Блеклая руда отобрана из кварц-карбонатных жил в листовитоподобных породах с вкрапленностью пирита, сфалерита, галенита, арсенопирита. Образцы рыхлых сульфидных руд представлены аргиллизитами. Сульфидные минералы в них: пирит, борнит, халькопирит, халькозин, блеклые руды, образующие вкрапленность и прожилки совместно с сиде-



**Рис. 1.** Тектоническая схема Южного Урала (а) и схематическая геологическая карта Михеевского месторождения (Шаргородский и др., 2005) с местами отбора проб (б).

Положение Михеевского месторождения отмечено звездочкой. 1, 2 – верхняя вулканогенная толща ( $C_1$ ): 1 – базальты афировые и их лавокластиты, 2 – кремнистые и углисто-кремнистые сланцы, песчаники; 3–6 – нижняя вулканогенно-осадочная толща ( $C_1$ – $D_3$ ): 3 – алевропесчаники, туфопесчаники, 4 – грубообломочные вулканокластические породы (туфы, туффиты) преимущественно основного состава, 5 – туфы андезибазальтов, андезибазальты, 6 – силициты; 7 – серпентиниты; 8–11 – интрузивные образования: 8 – плагиогранодиорит-порфиры, 9 – диорит-порфиры, 10 – кварцевые диориты Михеевского комплекса, 11 – диоритовые и дацитовые порфиры Ульяновского комплекса; 12 – тектонические нарушения; 13 – рудный ореол  $Cu > 0.3\%$ ; 14 – контуры карьера на 2017 г.; 15 – места отбора проб.

**Fig. 1.** Tectonic scheme of the Southern Urals(a) and schematic geological map of the Mikheevsk deposit (Shargorodsky et al., 2005) with sampling sites (б).

The position of the Mikheevsk deposit is marked by an asterisk. 1, 2 – upper volcanogenic sequence ( $C_1$ ): 1 – aphyric basalts and their lavoclastites, 2 – siliceous and carbonaceous–siliceous shales, sandstones; 3–6 – lower volcanogenic–sedimentary sequence ( $C_1$ – $D_3$ ): 3 – silty sandstones, tuff sandstones, 4 – coarse–clastic volcanoclastic rocks (tuffs, tuffites) of mainly mafic composition, 5 – andesibasalt tuffs, andesibasalts, 6 – silicites; 7 – serpentinites; 8–11 – intrusive formations: 8 – plagiogranodiorite–porphyries, 9 – diorite–porphyries, 10 – quartz diorites of the Mikheevka complex, 11 – diorite–and dacite–porphyries of the Ulyanovsk complex; 12 – tectonic faults; 13 – ore aureole  $Cu > 0.3\%$ ; 14 – a quarry contour for 2017; 15 – sampling sites.

ритом. Образцы минералов окисленных руд представлены конкрециями малахита и азурита в верхней глинистой зоне и их кристаллическими корками в нижней зоне. Таким образом, отобранные образцы охватывают четыре основные стадии рудообразования на месторождении, три из которых относятся к гидротермальной (порфировая, березит-лиственитовая (?), аргиллизитовая), четвертая – к стадии гипергенеза.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика определения  $\delta^{65}Cu$  включала в себя перевод исследуемой пробы в раствор, селективное хроматографическое выделение Cu из раствора пробы минерала и измерение изотопного отношения  $^{65}Cu/^{63}Cu$ . Определения изотопных отношений меди проведены методом бреккетинга относительно референсного образца NIST 976 (международный стандарт изотопного состава меди) на мультиколлекторном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NeptunePlus (“ThermoFisher”) в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН. Детальное описание методики приведено в работе (Okuneva et al., 2022). Пробы представлены зернами сульфидов (халькопирит, борнит, халькозин, блеклая руда, пирит) и карбонатов (малахит, азурит). Всего проанализировано 16 образцов. Результаты измерения приведены в табл. 1. Величина  $\delta^{65}Cu$ , характеризующая отклонения изотопного состава образца от международного стандарта NIST SRM 976 с аттестованной величиной изотопного отношения  $^{65}Cu/^{63}Cu = 0.4456\%$ , вычислялась по формуле  $\delta^{65}Cu = ((^{65}Cu/^{63}Cu)_{обр}/(^{65}Cu/^{63}Cu)_{станд} - 1) \times 1000$ . Точность определения составляла  $\pm 0.14\%$  ( $2\sigma$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минералы первичных сульфидных руд месторождения вкрапленного и прожилково-вкрапленного типа отобраны из затронутых пропилитизацией даек гранитоидов. Руды отлагались в температурном диапазоне 200–300°C, сопровождаясь зонами карбонат-хлорит-серицит-альбит-кварцевых метасоматитов (Plotinskaya et al., 2018). Вариации величины  $\delta^{65}Cu$  в халькопирите находятся в пределах  $-0.36...+0.05\%$  (см. табл. 1, 4 определения). В образце блеклой руды из карбонатных жил со сфалерит-галенит-арсенипиритовой минерализа-

цией, секущих пропилитизированные вулканиты, величина  $\delta^{65}Cu$  составляет 0.25%.

В рыхлых сульфидных рудах, связанных с аргиллизитами, минералы меди представлены халькозином, борнитом, халькопиритом и иными сульфидными меди, образующими тончайшие сростания, структуры распада и замещения. Они образуют совместно с пиритом рассеянную вкрапленность и тончайшие прожилки. Температура кристаллизации халькозина, борнита, халькопирита изученных образцов оценивается в 75–120°C (Прибавкин и др., 2023). Величина  $\delta^{65}Cu$  в полиминеральных халькозин-борнит-халькопиритовых сростках варьируется в диапазоне  $-0.64...+0.68\%$  (см. табл. 1, 5 определений). Аналогичный интервал  $\delta^{65}Cu$   $-0.60...+0.44\%$  (см. табл. 1, 3 определения) получен для фракций пирита.

В зоне окисления месторождения изучены конкреции малахита и азурита из верхних рыхлых образований коры выветривания. Получены отрицательные значения  $\delta^{65}Cu$ , составляющие  $-2.07$  и  $-2.14$  в конкрециях малахита,  $-0.68\%$  – азурита. С нижних горизонтов коры выветривания отобраны кристаллические корки азурита из интенсивно трещиноватых лимонитизированных пород. Они имеют положительное значение  $\delta^{65}Cu$ , равное 0.30%.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обзор данных изотопного состава Cu в гипогенных сульфидах (главным образом халькопирите и борните) порфировых месторождений показывает вариации  $\delta^{65}Cu$  от  $-3.3$  до  $2.28\%$  (рис. 2), в основном от  $-1$  до  $1\%$  относительно стандарта NIST SRM976 Cu (Cooke et al., 2014; Kim et al., 2019, см. также ссылки в ней). Для большинства месторождений этот интервал еще более узкий, стремящийся к показателю валового состава силикатной Земли – BSE ( $0.06 \pm 0.20\%$ ) или примитивной мантии, указывая на их связь с магматическим источником, поскольку фракционирование изотопов Cu во время частичного плавления мантии или коры, а также в процессе магматической кристаллизации ограничено.

Вариации  $\delta^{65}Cu$  в халькопирите Михеевского месторождения ( $-0.36...+0.05\%$ ) предполагают магматогенный источник металла (см. рис. 2). Небольшое смещение в сторону легких значений может указывать на относительно высокотемпера-

**Таблица 1.** Величина  $\delta^{65}\text{Cu}$  в минералах руд месторождения

**Table 1.**  $\delta^{65}\text{Cu}$  value in minerals of the deposit ores

| № п.п.                 | Образец  | Минерал                      | $\delta^{65}\text{Cu}$ , ‰ |
|------------------------|----------|------------------------------|----------------------------|
| <i>Первичные руды</i>  |          |                              |                            |
| 1                      | Пс-540   | Халькопирит                  | 0.05                       |
| 2                      | Пс-539   | —«—                          | −0.03                      |
| 4                      | Пс-539/1 | —«—                          | −0.21                      |
| 3                      | Пс-538   | —«—                          | −0.36                      |
| 5                      | Пс-01    | Блеклая руда                 | 0.25                       |
| <i>Рыхлые руды</i>     |          |                              |                            |
| 6                      | Пс-05    | Борнит-халькопирит           | −0.56                      |
| 7                      | М-3      | —«—                          | −0.64                      |
| 8                      | М-3/1    | Халькопирит-борнит-халькозин | 0.53                       |
| 9                      | М-3/1*   | —«—                          | 0.51                       |
| 10                     | М-3/2    | Борнит-халькозин             | 0.68                       |
| 11                     | М-3/2*   | —«—                          | 0.67                       |
| 12                     | М-6      | Пирит                        | −0.60                      |
| 13                     | М-10     | —«—                          | 0.42                       |
| 14                     | М-10/1   | —«—                          | 0.44                       |
| <i>Окисленные руды</i> |          |                              |                            |
| 15                     | Пс-07    | Малахит, конкреция           | −2.07                      |
| 16                     | Пс-07/1  | То же                        | −2.14                      |
| 17                     | Пс-06    | Азурит, конкреция            | −0.68                      |
| 18                     | Пс-06/1  | Азурит, корка                | 0.30                       |

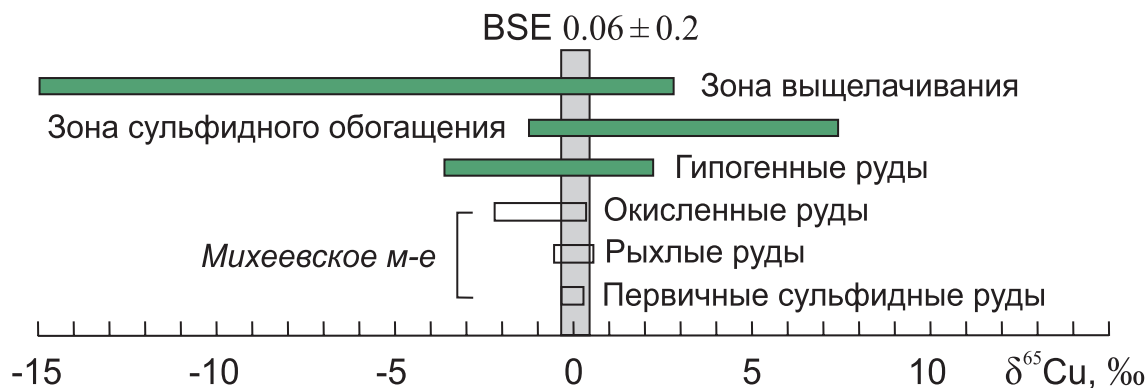
Примечание. Погрешность определения  $\pm 0.14\%$ . \*Повторное измерение.

Note. The error of determination is  $\pm 0.14\%$ . \*Re-measurement.

турный характер минерализации, определяясь равновесным фракционированием изотопов Cu между сульфидом и раствором (Liu et al., 2021; и др.). Такой вывод подтверждается системным изучением распределения изотопов в разрезах ряда месторождений (Palacios et al., 2011; Wu et al., 2017). Например, легким составом изотопов Cu характеризуются образцы халькопирита, наиболее близкие к центру гидротермальной системы, в которой преобладают калиевые изменения, образованные при высокой температуре. Утяжеленный состав Cu свойствен образцам с периферии гидротермальной системы, где преобладают кварц-серицитовые и аргиллизитовые изменения. В изученных нами трех образцах халькопирита ввиду их очень ограниченного числа мы не можем проследить подобную эволюцию, которая представляет интерес при изучении рудной зональности месторождения. Можем отметить, что значение, близкое BSE, получено для халькопирита образца вкрапленных руд ПС-540, в котором этот минерал резко доминирует над пиритом, и, напротив, халькопирит обр. ПС-538, в котором резко доминирует пирит, име-

ет относительно легкий изотопный состав меди. Дисперсию полученных значения  $\delta^{65}\text{Cu}$  в образцах можно объяснить разными причинами: степень фазовой сепарации меди между паром, соляным раствором, сульфидом; окислительно-восстановительные реакции.

Измеренные величины  $\delta^{65}\text{Cu}$  халькозина, борнита, халькопирита, пирита рыхлых руд, связанных с низкотемпературной стадией аргиллизации на месторождении, находятся в типичном для гипогенных руд интервале (см. рис. 2). Это может являться одним из признаков их связи с эволюцией гидротермальной системы месторождения. Несколько расширенный интервал значений относительно порфировых руд может быть обусловлен более низкими температурами отложения руд. Облегченный изотопный состав Cu фиксируется в агрегатах борнит-халькопиритового состава, утяжеленный состав – в образцах с доминированием халькозина. Такое распределение изотопов характерно для зоны супергенного обогащения, где в результате окислительно-восстановительных реакций халькопирита, борнита, происхо-



**Рис. 2.** Диапазон значений  $\delta^{65}\text{Cu}$  в минералах Михеевского золото-медно-порфирового месторождения и руд месторождений порфирового типа (Kim et al., 2019) в сопоставлении с составом силикатной Земли (BSE).

**Fig. 2.** Range of  $\delta^{65}\text{Cu}$  values in minerals of the Mikheevskoye porphyry gold-copper deposit and ores of porphyry-type deposits (Kim et al., 2019) in comparison with the composition of silicate Earth (BSE).

дит обогащение новообразованных сульфидов (в частности, халькозина) тяжелым изотопом. Учитывая наблюдаемое замещение халькозина борнитом и далее халькопиритом (процесс, обратный идущему в зоне сульфидного обогащения), объяснить полученные различия между сульфидными фазами затруднительно. Изотопный состав меди в кристаллах пирита тоже демонстрирует различия, несмотря на сходство минеральной ассоциации и даже морфологии кристаллов. Возможно, основной вклад в изотопный состав меди пирита вносят включения и тончайшие пленки сульфидов меди на поверхности кристаллов. Например, пирит обр. М-10 часто покрыт пленками, предположительно, халькозина, тогда как на пирите обр. М-6 таких пленок не отмечено, но имеются микровключения халькопирита.

Анализ супергенных минералов зон обогащения и выщелачивания порфировых месторождений демонстрирует гораздо большие вариации значения  $\delta^{65}\text{Cu}$ : от  $-16.5$  до  $8.30\text{‰}$  (см. рис. 2). Это связано с тенденцией утяжеления изотопного состава меди до экстремальных значений в зоне сульфидного обогащения и облегчения в зоне выщелачивания (Cooke et al., 2014; Kim et al., 2019, см. также ссылки в этой работе). Исключением являются сильно отрицательные значения  $\delta^{65}\text{Cu}$ , зафиксированные в некоторых образцах атакмита, хризоколлы, малахита, куприта, самородной меди (Zhu et al., 2002; Jiang et al., 2002; Mathur et al., 2005; Asael et al., 2007). Сильно отрицательные значения также типичны для сульфидов медистых песчаников, образование которых связывают с участием сульфатредуцирующих бактерий (Zhu et al., 2002; Asael et al., 2007; Белогуб и др., 2015; и др.).

Полученные отрицательные значения  $\delta^{65}\text{Cu}$  в конкрециях азурита и малахита Михеевского ме-

сторождения достигают  $-2.14\text{‰}$  (см. рис. 2). Возможно, их образование связано с формированием в верхней части коры выветривания, где происходит растворение сульфидных минералов и окисление Cu, ведущее к образованию изотопно-легких остаточных минералов и более изотопно тяжелых растворов, опускающихся вниз по разрезу. Такие растворы по мере продвижения вниз, где условия становятся все более восстановленными, осаждают фазы с более тяжелым изотопом, достигая максимума в зоне вторичного сульфидного обогащения коры выветривания. Этому не противоречит утяжеление меди в азурите щеток, отобранных из более глубоких частей коры выветривания, относительно конкреций. В то же время морфология конкреций малахита напоминает бактериальные маты. Можно высказать предположение об их образовании в результате деятельности окисляющих сульфиды тионовокислых бактерий (Navarrete et al., 2011), присутствующих в корах выветривания рудных месторождений. Такие бактерии осаждают медь с легким изотопным составом.

## ВЫВОДЫ

Получены первые данные изотопного состава минералов меди из основных технологических типов руд крупнейшего на Урале по запасам меди и золота месторождения порфирового типа – Михеевского. Величины  $\delta^{65}\text{Cu}$  ( $-0.64 \dots 0.68\text{‰}$ ) в эндогенных минералах (пирите, халькопирите, блеклой руде, борните, халькозине) месторождения находятся в типичном диапазоне значений порфировых руд, указывая на преобладание Cu магматического источника. В минералах зоны окисления (малахите, азурите) отмечено расширение диапа-

зона значений  $\delta^{65}\text{Cu}$  (–2.14...0.3‰), что связано с окислительно-восстановительными реакциями и, возможно, с деятельностью микроорганизмов. Отсутствие широких вариаций изотопного состава в сульфидных минералах может указывать на формирование месторождения в условиях ограниченного числа стадий отложения первичных руд, связанных с эволюцией единой гидротермальной системы и их последующих преобразований растворением-осаждением. Представленные новые данные могут быть использованы для сопоставления значений  $\delta^{65}\text{Cu}$  в минералах рудных месторождений порфирового и иного типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белгородский Е.А., Черкашев С.А., Грабежев А.И., Шаргородский Б.М. (1991) Медно-порфировый Новониколаевский рудный узел. Свердловск: УрО АН СССР, 53 с.
- Белогуб Е.В., Матур Р., Садыков С.А. (2015) Первые данные об изотопном составе меди и серы в минералах из руд Удоканского месторождения медистых песчаников (Забайкалье). *Металлогения древних и современных океанов – 2015. Месторождения океанических структур: геология, минералогия, геохимия и условия образования*. Миасс: ИМин УрО РАН, (1), 39-42.
- Грабежев А.И. (2014) Новониколаевский (Mo, Au)-Cu-порфировый рудный узел (Южный Урал): петрогеохимия рудоносных гранитоидов и метасоматитов. *Литосфера*, (2), 60-76.
- Грабежев А.И., Белгородский Е.А. (1992) Продуктивные гранитоиды и метасоматиты медно-порфировых месторождений. Екатеринбург: Наука. Урал. отд-е, 199 с.
- Грабежев А.И., Ронкин Ю.Л. (2011) U–Pb возраст цирконов из рудоносных гранитоидов медно-порфировых месторождений Южного Урала. *Литосфера*, (3), 104-116.
- Прибавкин С.В., Сорока Е.И., Азовскова О.Б., Смолева И.В., Леонова Л.В., Готтман И.А., Суставов С.Г., Ровнушкин М.Ю. (2023) Ассоциация сидерита с сульфидами и силикатами железа в породах Михеевского Cu(Mo,Au)-порфирового месторождения (Южный Урал). *Геол. руд. месторожд.*, **65**(4), 354-368.
- Шаргородский Б.М., Новиков И.М., Аксенов С.А. (2005) Михеевское месторождение медно-порфировых руд на Южном Урале. *Отчет. геол.*, (2), 57-61.
- Asael D., Matthews A., Bar-Matthews M., Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chem. Geol.*, **243**(3-4), 238-254.
- Cooke D.R., Hollings P., Wilkinson J.J., Tosdal R.M. (2014) Geochemistry of Porphyry Deposits. *Treatise on Geochemistry*. (Eds H.D. Holland, K.K. Turekian). 2nd ed. Oxford: Elsevier, **13**, 357-381.
- Kim Y., Lee I., Oyungerel S., Jargal L., Tsedenbal T. (2019) Cu and S isotopic signatures of the Erdenetiin Ovoo porphyry Cu-Mo deposit, northern Mongolia: Implications for their origin and mineral exploration. *Ore Geol. Rev.*, **104**, 656-669.
- Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W., O'reilly S. (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. *Chem. Geol.*, **207**(3-4), 147-169.
- Jiang S., Woodhead J., Yu J., Pan J., Liao Q., Wu N. (2002) A reconnaissance of Cu isotopic compositions of hydrothermal vein-type copper deposit Jinman, Yunnan, China. *Chin. Sci. Bull.*, **47**(3), 249-251.
- Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z., Gaspar M., Meinert L.D. (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chem. Geol.*, **201**(3-4), 337-350.
- Liu S., Li Y., Liu J., Yang Z., Liu J., Shi Y. (2021) Equilibrium Cu isotope fractionation in copper minerals: a first-principles study. *Chem. Geol.*, **20**, 120060.
- Maher K.C., Larson P.B. (2007) Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Corocochuayco and Tintay, Peru. *Econ. Geol.*, **102**(2), 225-237.
- Markl G., Lahaye Y., Schwinn G. (2006) Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(16), 4215-4228.
- Mathur R., Falck H., Belogub E., Milton J., Wilson M., Rose A., Powell W. (2018) Origins of Chalcocite Defined by Copper Isotope Values. *Geofluids*, Article ID 5854829.
- Mathur R., Munk L., Nguyen M., Gregory M., Annell H., Lang J. (2013) Modern and paleofluid pathways revealed by Cu isotope compositions in surface waters and ores of the Pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit, Alaska. *Econ. Geol.*, **108**(3), 529-541.
- Mathur R., Ruiz J., Casselman M.J., Megaw P., van Egmund R. (2012) Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Cañariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru. *Mineral. Depos.*, **47**(7), 755-762.
- Mathur R., Ruiz J., Titley S., Liermann L., Buss H., Brantley S. (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**(22), 5233-5246.
- Mathur R., Titley S., Barra F., Brantley S., Wilson M., Phillips A., Munizaga F., Maksae V., Vervoort J., Hart G. (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *J. Geochem. Explor.*, **102**(1), 1-6.
- Navarrete J.U., Borrok D.M., Viveros M., Ellzey J.T. (2011) Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**(3), 784-799.
- Okuneva T.G., Karpova S.V., Streletskaia M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V. (2022) The method for Cu and Zn isotope ratio determination by MC ICP-MS using the AG MP-1 resin. *Geodynam. Tectonophys.*, **13**(2), 0615.
- Palacios C., Rouxel O., Reich M., Cameron E.M., Leybourne M.I. (2011) Pleistocene recycling of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence. *Mineral. Depos.*, **46**(1), 1-7.
- Plotinskaya O.Y., Azovskova O.B., Abramov S.S., Groznova E.O., Novoselov K.A., Seltsmann R., Spratt J. (2018) Precious metals assemblages at the Mikheevskoe porphyry copper deposit (South Urals, Russia) as proxies of epithermal overprinting. *Ore Geol. Rev.*, **94**, 239-260.

- Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ. Geol.*, **99**(3), 585-600.
- Shargorodskii B.M., Novikov I.M., Aksenov S.A. (2005) Mikheevskoe deposit of copper-porphyry ores in the Southern Urals. *Otech. Geol.*, (2), 57-61. (In Russ.)
- Tessalina S.G., Plotinskaya O.Yu. (2017) 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.*, **85**, 174-180.
- Wu S., Zheng Y.Y., Wang D., Chang H.F., Tan M. (2017) Variation of copper isotopes in chalcopyrite from Dabu porphyry Cu-Mo deposit in Tibet and implications for mineral exploration. *Ore Geol. Rev.*, **90**, 14-24.
- Zhu X., Guo Y., Williams R., Onions R., Matthews A., Belshaw N., Canters G., De Waal E., Weser U., Burgess B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **200**(1-2), 47-62.
- Asael D., Matthews A., Bar-Matthews M., Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chem. Geol.*, **243**(3-4), 238-254.
- Belgorodskii E.A., Cherkashev S.A., Grabezhev A.I., Shargorodskii B.M. (1991) The Novonikolaevsk ore cluster. Sverdlovsk, UrO AN SSSR Publ., 53 p. (In Russ.)
- Belogub E.V., Matur R., Sadykov S.A. (2015) First data on the isotopic composition of copper and sulfur in minerals from the ores of the Udokan copper sandstone deposit (Transbaikalia). *Metallogeniya of ancient and modern oceans – 2015. Deposits of oceanic structures: geology, mineralogy, geochemistry and conditions of formation*. Miass: IMin UrO RAN Publ., (1), 39-42. (In Russ.)
- Cooke D.R., Hollings P., Wilkinson J.J., Tosdal R.M. (2014) Geochemistry of Porphyry Deposits. *Treatise on Geochemistry*. (Eds H.D. Holland, K.K. Turekian). 2nd ed. Oxford, Elsevier, **13**, 357-381.
- Grabezhev A.I. (2014) Novonikolaevsk (Mo, Au)-Cu-porphyry ore area (Southern Ural, Russia): petrochemistry of ore-bearing granitoids and metasomatites. *Lithosphere*, (2), 60-76. (In Russ.)
- Grabezhev A.I., Belgorodskii E.A. (1992) Productive granitoids and metasomatites of porphyry copper deposits. Ekaterinburg, Nauka Publ., Ural. otd-e, 199 p. (In Russ.)
- Grabezhev A.I., Ronkin Y.L. (2011) U-Pb age of zircons from ore-bearing granitoids of the South Urals porphyry-copper deposits. *Lithosphere*, (3), 104-116. (In Russ.)
- Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W., S. O'reilly (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chem. Geol.*, **207**(3-4), 147-169.
- Jiang S., Woodhead J., Yu J., Pan J., Liao Q., Wu N. (2002) A reconnaissance of Cu isotopic compositions of hydrothermal vein-type copper deposit Jinman, Yunnan, China. *Chin. Sci. Bull.*, **47**(3), 249-251.
- Kim Y., Lee I., Oyungerel S., Jargal L., Tsedenbal T. (2019) Cu and S isotopic signatures of the Erdenetiin Ovoo porphyry Cu-Mo deposit, northern Mongolia: Implications for their origin and mineral exploration. *Ore Geol. Rev.*, **104**, 656-669.
- Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z., Gaspar M., Meinert L.D. (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chem. Geol.*, **201**(3-4), 337-350.
- Liu S., Li Y., Liu J., Yang Z., Liu J., Shi Y. (2021) Equilibrium Cu isotope fractionation in copper minerals: a first-principles study. *Chem. Geol.*, **20**, 120060.
- Maher K.C., Larson P.B. (2007) Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Corocohuayco and Tintay, Peru. *Econ. Geol.*, **102**(2), 225-237.
- Markl G., Lahaye Y., Schwinn G. (2006) Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(16), 4215-4228.
- Mathur R., Falck H., Belogub E., Milton J., Wilson M., Rose A., Powell W. (2018) Origins of Chalcocite Defined by Copper Isotope Values. *Geofluids*, Article ID 5854829.
- Mathur R., Munk L., Nguyen M., Gregory M., Annell H., Lang J. (2013) Modern and paleofluid pathways revealed by Cu isotope compositions in surface waters and ores of the Pebble porphyry Cu-Au-Mo deposit, Alaska. *Econ. Geol.*, **108**(3), 529-541.
- Mathur R., Ruiz J., Tittley S., Liermann L., Buss H., Brantley S. (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**(22), 5233-5246.
- Mathur R., Ruiz J., Casselman M.J., Megaw P., van Egmond R. (2012) Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Cañariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru. *Mineral. Depos.*, **47**(7), 755-762.
- Mathur R., Tittley S., Barra F., Brantley S., Wilson M., Phillips A., Munizaga F., Maksae V., Vervoort J., Hart G. (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *J. Geochem. Explor.*, **102**(1), 1-6.
- Navarrete J.U., Borrok D.M., Viveros M., Ellzey J.T. (2011) Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**(3), 784-799.
- Okuneva T.G., Karpova S.V., Streletskaia M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V. (2022) The method for Cu and Zn isotope ratio determination by MC ICP-MS using the AG MP-1 resin. *Geodynam. Tectonophys.*, **13**(2), 0615.
- Palacios C., Rouxel O., Reich M., Cameron E.M., Leybourne M.I. (2011) Pleistocene recycling of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence. *Mineral. Depos.*, **46**(1), 1-7.
- Plotinskaya O.Y., Azovskova O.B., Abramov S.S., Groznova E.O., Novoselov K.A., Seltmann R., Spratt J. (2018) Precious metals assemblages at the Mikheevskoe porphyry copper deposit (South Urals, Russia) as proxies of epithermal overprinting. *Ore Geol. Rev.*, **94**, 239-260.
- Pribavkin S.V., Soroka E.I., Azovskova O.B., Smoleva I.V., Leonova L.V., Gottman I.A., Sustavov S.G., Rovnushkin M.Yu. (2023) Association of Siderite with Iron Sulfides and Silicates in Rocks of Mikheevskoe Cu(Mo,Au) Porphyry Deposit (Southern Urals). *Geol. Ore Depos.*, **65**(4), 332-345. (In Russ.)
- Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge.

- tic Ridge. *Econ. Geol.*, **99**(3), 585-600.
- Tessalina S.G., Plotinskaya O.Yu. (2017) 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.*, **85**, 174-180.
- Wu S., Zheng Y.Y., Wang D., Chang H.F., Tan M. (2017) Variation of copper isotopes in chalcopyrite from Dabu porphyry Cu-Mo deposit in Tibet and implications for mineral exploration. *Ore Geol. Rev.*, **90**, 14-24.
- Zhu X., Guo Y., Williams R., Onions R., Matthews A., Belshaw N., Canters G., De Waal E., Weser U., Burgess B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **200**(1-2), 47-62.