

Коэффициенты распределения минерал/порода для Nd и Sm в сульфидных минералах из мафит-ультрамафитовых комплексов Балтийского щита

Серов П.А., Баянова Т.Б.

Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, serov@geoksc.apatity.ru

Аннотация. Были изучены сульфиды из пород протерозойских (2.53–1.98 млрд. лет) Cu-Ni-PGE месторождений Фенноскандинавского щита: Мончегорского рудного района (Мончетундровский массив и Мончеплутон), Федорово-Панского расслоенного комплекса, Печенгского рудного поля (Пильгуйярвинское месторождение), интрузивных комплексов Ахмаваара и Пеникат (Финляндия). Установлены коэффициенты распределения D_{Nd} и D_{Sm} для разных типов сульфидов, что согласуется с данными экспериментов. Наиболее вероятным источником REE сульфидов является рудообразующий флюид, существующий уже на стадии образования сульфидов из расплава при температурах выше 900 °С. Исследования перспективны для установления возможной последовательности кристаллизации сульфидов и реконструкции условий рудообразования в интрузивных комплексах различного возраста. Различия в изотопных составах неодима сульфидов могут являться маркерами нескольких рудогенных флюидов и могут быть связаны с конкретными поколениями сульфидных минералов.

Ключевые слова: сульфидные минералы, коэффициент распределения, РЗЭ, Sm-Nd, мафит-ультрамафитовые интрузии.

Mineral-rock distribution coefficients for Nd and Sm from sulfide minerals of mafic-ultramafic complexes of the Baltic Shield

Serov P.A., Bayanova T.B.

Geological Institute of the Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, serov@geoksc.apatity.ru

Abstract. Sulfides from Paleoproterozoic rocks (2.53–1.98 billion years) of Cu-Ni-PGE deposits of the Fennoscandian Shield, i.e., Monchegorsk ore district (Monchetundra massif and Monchepluton), Fedorovo-Pana layered complex, Pechenga ore field (Pilguyjärvi deposit), Ahmavaara and Penikat intrusive complexes (Finland), were studied. The D_{Nd} and D_{Sm} partition coefficients were determined for various sulfide types, which is consistent with the experimental data. The most probable REE source of sulfides is an ore-forming fluid appearing at the very stage of formation of sulfides from the melt at temperatures above 900 °C. Prospects for defining a possible sequence of sulfide crystallization and reconstructing ore formation conditions in intrusive complexes of different ages were studied. Differences in isotope compositions of sulfide neodymium could be indicators of some ore caused fluids and related to certain generations of sulfide minerals.

Key words: sulfides, partition coefficients, REE, Sm-Nd, mafic-ultramafic intrusions.

Введение

Самарий-неодимовая система является одним из наиболее востребованных и информативных изотопно-геохронологических инструментов исследования геологических объектов. Успешно используемая в широком диапазоне возрастов – от глубокого докембрия до фанерозоя – эта система дает возможность получать геохронологическую информацию и для тех пород, для которых другие традиционные изотопные системы (Rb-Sr, U-Pb) могут либо не работать (например, метаморфизм и активное гидротермальное воздействие легко нарушает Rb-Sr систему), либо сталкиваться с определёнными затруднениями технического характера (например, отсутствие цирконов в породах ультрамафит-мафитового ряда). По мере накопления знаний о поведении РЗЭ в различных геологических процессах встает вопрос расширения возможностей Sm-Nd метода путем введения новых минералов-геохронометров. При этом важно, чтобы подбор пригодных для датирования минеральных ассоциаций осуществлялся с учетом их эффективного использования для определения широкого спектра геохронометрических данных – этапов образования и преобразования вещества. Особую важность приобретают исследования, которые направлены на определение времени рудного

процесса и его положения в общей геохронологической шкале формирования геологического объекта. В Sm-Nd исследованиях акцессорных (например, флюорит, бурбанкит, эвдиалит, рутил и т.д.) и рудных (ильменит, хромшпинелид, сульфидные минералы) минералов остро стоит вопрос о возможных формах нахождения РЗЭ в минералах-геохронометрах. Одним из перспективных направлений является датирование рудного процесса Sm-Nd методом с использованием сульфидных минералов наряду с пороодообразующими и акцессориями. Успешное использование нами этого подхода на ключевых рудных объектах Балтийского щита позволило установить главные рубежи рудообразования и геохронологически подтвердить выводы о сингенетической или эпигенетической природе рудного процесса (Серов и др., 2009, 2014; Елизарова и др., 2009; Екимова и др., 2011; Чашин и др., 2016; Баянова и др., 2017; Bayanova et al., 2009, 2014, 2019; Mitrofanov et al., 2019).

Установленные коэффициенты распределения минерал-порода для Nd и Sm могут использоваться как маркеры для отдельных месторождений и являются своего рода изотопно-геохимическим маркером рудогенного флюида, который сингенетичен сульфиду. Помимо этого, отношение D_{Nd}/D_{Sm} для различных сульфидных минералов может использоваться в качестве перспективного геохимического инструмента при реконструкции последовательности минералообразования в рудных комплексах.

Результаты

Мы исследовали 34 монофракции сульфидных минералов из палеопротерозойских расслоенных комплексов Фенноскандинавского щита (рис. 1, табл. 1). Были изучены сульфиды из Мончегорского рудного района (Мончетундровский массив и Мончеплутон), Федорово-Панского расслоенного интрузива, Печенгского рудного поля (Пильгуярвинское месторождение), интрузивных комплексов Ахмаваара и Пенникат (Финляндия). Установлены коэффициенты распределения Nd и Sm (табл. 1): для пирита – 0.229 и 0.169 соответственно; для пирротина – 0.265 и 0.160; для халькопирита – 0.229 и 0.161; для пентландита – 0.158 и 0.082. Средние значения $D_{Nd} = 0.223$, $D_{Sm} = 0.159$. Отношение D_{Nd}/D_{Sm} около 1.4, что хорошо совпадает с интервалом значений, полученных в работе (Wohlens, Wood, 2017), где на основе эксперимента с сульфидами в сильно восстановительной среде была показана зависимость коэффициентов распределения от температуры. Это может обуславливать различия в K_D для разных сульфидов в зависимости от температуры при медленном остывании и последовательном их образовании.

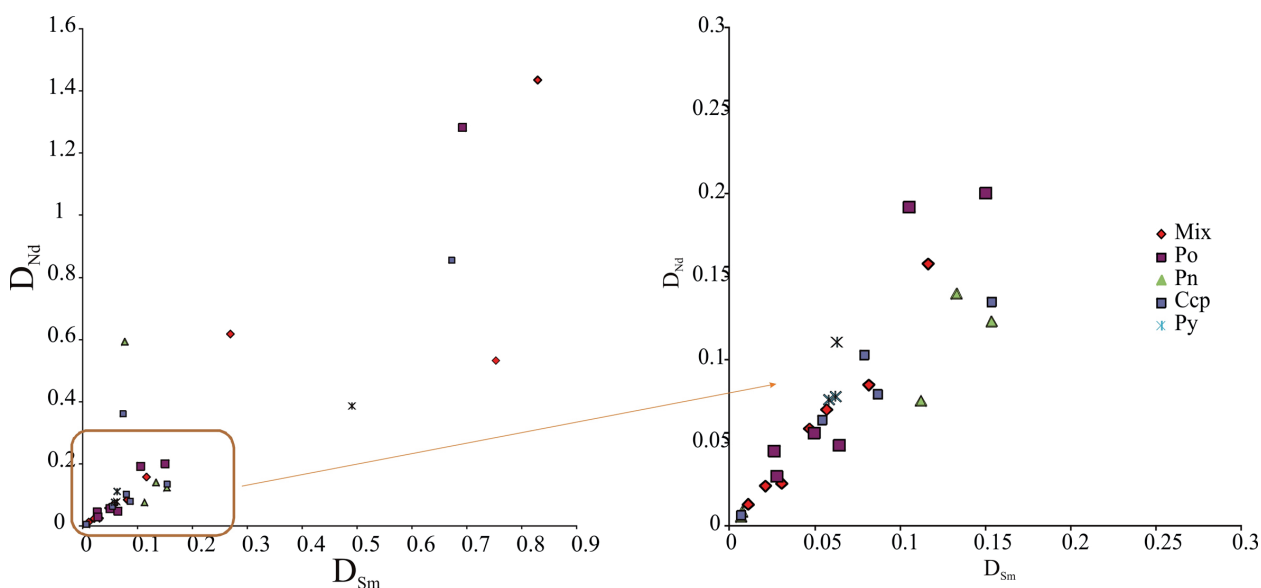


Рис. 1. Коэффициенты распределения $D_{Nd} - D_{Sm}$ в различных сульфидных минералах из расслоенных комплексов Фенноскандинавского щита.

Fig. 1. Partition coefficients $D_{Nd} - D_{Sm}$ in various sulfide minerals from layered complexes of the Fennoscandian Shield.

Таблица 1. Коэффициенты распределения неодима (D_{Nd}) и самария (D_{Sm}) в сульфидах.

Table 1. Partition coefficients of neodymium (D_{Nd}) and samarium (D_{Sm}) in sulfides.

	D_{Nd}	D_{Sm}	D_{Nd}/D_{Sm}	N_{samp}
пирит	0.163 ± 0.020	0.169 ± 0.005	0.96	4
пентландит	0.158 ± 0.015	0.082 ± 0.003	1.93	6
халькопирит	0.229 ± 0.017	0.161 ± 0.003	1.42	7
пирротин	0.265 ± 0.015	0.160 ± 0.003	1.65	7
смесь сульфидов	0.302 ± 0.010	0.222 ± 0.004	1.36	10
Средн. знач.	0.223 ± 0.015	0.159 ± 0.004	1.40	

N_{samp} – количество проанализированных монофракций.

Мы используем термин «коэффициент распределения минерал/порода» для оценки соотношения концентраций REE в сульфидном минерале и породе. В строгом понимании такой термин, вероятно, не совсем удачен, но тем не менее он наиболее близко отражает суть выполняемых для его определения расчетов и предлагаемых на основе этих данных вводов. Теоретическими и фактическими предпосылками и допущениями для наших выводов являются следующие:

Наблюдаемые концентрации РЗЭ в сульфидах и породах мафит-ультрамафитового ряда контролируются наличием минералов-концентраторов REE. Состав исследуемых пород однозначно не предполагает наличия в их составе породообразующих минералов, имеющих высокие концентрации REE. Редкие земли входят в породообразующие минералы в качестве изоморфных примесей, а для сульфидных минералов предполагается вхождение в виде мелких флюидных или силикатных включений. Сам рудообразующих флюид, включения которого в сульфидных минералах фиксируют состав материнского расплава, имеет своего рода REE-маркер (определенную концентрацию) в материнских породах в виде изоморфных примесей в породообразующих минералах. Характер распределения REE для пород и сульфидов наглядно показывает «наследование» картины спектров (к сожалению, объем тезисов не позволил привести эти графики в тексте, однако они обсуждаются в презентации и выложенном на сайте ФИЦ видео выступления). Аналогичные спектры получены, например, для расплавных включений в цирконах из пород Бушвельда: концентрации REE во включениях ниже, чем в породе в целом, но практически идеально повторяют рисунок спектров породы, однозначно указывая на наследственный характер такого распределения (Gudelius et al., 2020). Определяя соотношение концентраций в сульфидах и породе, мы получили геохимический сульфидный маркер для каждого конкретного месторождения, а вся совокупность данных позволила определить пределы этих вариаций для разных сульфидных минералов. Мало того, собственно геохимическую информацию несет не конкретная величина коэффициента распределения неодима или самария, а отношение D_{Nd}/D_{Sm} , которое оказалось гораздо более устойчивым и определяющим специфику рудогенного флюида для каждого исследуемого месторождения.

В таком случае коэффициент распределения будет определяться опосредованно – исходя из предположения, что редкоземельный состав породы в целом есть отражение распределения REE в эволюционировавшем материнском расплаве, а наблюдаемые концентрации REE в сульфидах являются частью общего редкоземельного бюджета этого расплава. Другими словами, коэффициент распределения минерал/порода – это соотношение количества неодима или самария в породе (как образце расплава) и сульфиде. Часть REE захвачена сульфидом в виде флюидных включений, а другая часть REE остается в породе. Поэтому использование наиболее подходящего термина «коэффициент распределения» представляется нам обоснованным. В случае гидротермального эпизода также велика вероятность влияния этого процесса на редкоземельный состав породы в целом.

Гидротермальный процесс, приводящий к переотложению или новой генерации сульфидов, несомненно, будет отражаться и на редкоземельном составе породы, вмещающей рудные минералы. Известно, что многие гидротермальные рудные месторождения образованы взаимодействием

рудных флюидов с вмещающими их породами. Следовательно, изотопный маркер руд (а также их REE-характеристика) будет зависеть от изотопного состава и распределений REE вмещающих пород и рудообразующих флюидов (например Chen et al., 2008; Pirajno, 2009). Таким образом, зная характеристики вмещающих пород и руд, мы можем сделать вывод о составе рудообразующих флюидов. В таком случае мы получим резко отличающиеся от “референсных” характеристик значения. Референсными в нашем случае выступают рассчитанные средние значения отношения D_{Nd}/D_{Sm} . Именно это мы наблюдаем, например, для месторождения Ахмаваара. Для сингенетических руд отношения D_{Nd}/D_{Sm} в сульфидах в среднем составляют 1.3, в то время как для переотложенной руды отношение D_{Nd}/D_{Sm} возрастает до 4.8. Это может свидетельствовать о значительном гидротермальном воздействии, которое привело к возрастанию подвижности неодима и его миграции. Подобный эффект предполагается не только для сульфидных минералов, но, например и для цирконов (Bolhar et al., 2021). Вследствие этого процесса происходит относительное накопление неодима по сравнению с самарием и закономерное возрастание отношения D_{Nd}/D_{Sm} . В целом, большая подвижность неодима по сравнению с самарием может объясняться тем, что радиогенный неодим не занимает эквивалентной самарию структурной позиции в решетке минерала. В то же время, для сульфидов из рудных габброноритов интрузии Пеникат и Федорово-Панского расслоенного комплекса отношения D_{Nd}/D_{Sm} демонстрируют достаточно узкий диапазон значений – 1.2-1.3 и подтверждают сингенетический характер рудогенеза.

Фактически установлен тренд увеличения соотношения D_{Nd}/D_{Sm} в последовательности пирит-халькопирит-пирротин-пентландит (табл.). Это дает перспективы для реконструкции возможной последовательности кристаллизации сульфидов и определения условий рудообразования в интрузивных комплексах различного возраста и генезиса. Используя эти данные, представляется интуитивно разумным применить полученные результаты для анализа других месторождений. Например, для Cu-Ni месторождения Кун-Манье (Россия) установлены три стадии минералообразования с генеральной последовательностью пирит-халькопирит-пирротин-пентландит (Kotelnikov et al., 2020). Для Zn-Pb месторождения Иранкух (Иран) и золоторудного месторождения Шанг-Гонг (Китай) также устанавливается последовательность рудного минералообразования пирит-халькопирит (Liu et al., 2019; Chen et al., 2008). Анализ отношений D_{Nd}/D_{Sm} для сульфидов различного генезиса показал, что величина D_{Nd}/D_{Sm} возрастает для минералов поздних процессов, которые соответствуют переотложению руд или гидротермальному воздействию.

Несмотря на перспективность и актуальность данного метода, вопрос о нахождении REE в сульфидах из мафит-ультрамафитовых комплексов остается открытым. Часть исследований, посвященная изучению вхождения REE в сульфид, принципиально не опровергает такую возможность (Morgan, Wandless, 1980; Mills, Elderfield, 1994; Lodders, 1996; Kong et al., 2000; Jiang et al., 2000; Yang, Zhou, 2001; Rinskaya-Korsakova, Dubinin, 2003; Rinskaya-Korsakova et al., 2003; Li et al., 2008, 2014, 2020; Mao et al., 2009; Wan et al., 2009; Ni et al., 2012; Kiseeva, Wood, 2015; Wood, Kiseeva, 2015). Существенная часть литературных данных указывают на возможность прямого использования сульфидных минералов для исследования геологических объектов с преобладающим влиянием флюидно-гидротермального воздействия на процессы концентрирования рудогенных компонентов (например Bai et al., 2020; Cao et al., 2012; Jiao et al., 2017; Li, 2014; Lüders and Ziemann, 1999; Mao et al., 2009; Ostendorf et al., 2019; Patten et al., 2013; Pokrovski et al., 2019; Ruan et al., 2020; Wang et al., 2017; Xu et al., 2020; Yang and Zhou, 2002; Zeng et al., 2015; Zhao and Jiang, 2007). В этом случае сульфид наследует параметры рудонесущего флюида и в подавляющем большинстве случаев сингенетичен этому флюиду. Анализируя распределение REE в сульфиде (во флюидных включениях или в дефектах решетки), можно получить информацию о его возрасте и тем самым определить время рудного процесса. Работы последних лет подтверждают эти выводы (Jiao et al., 2017; Li et al., 2020; Ruan et al., 2020; Tao et al., 2011; Xu et al., 2020; Zeng et al., 2015; Wang et al., 2017).

Новые данные свидетельствуют о возможности использования сульфидов при изучении основных и ультраосновных пород, позволяя расширить набор доступных для Sm-Nd метода минералов, а измеряемые концентрации неодима и самария в сульфидах могут быть связаны с

флюидными включениями или дефектами кристаллической решетки и в целом указывают на важность флюидно-гидротермальных процессов при формировании рудных месторождений. Работа имеет потенциал для дальнейших исследований по тематике применения рудных минералов-геохронометров в широко используемых изотопных системах.

Работа выполнена в рамках темы НИР ГИ КНЦ РАН № 0226-2019-0053 и при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-05-70082_ресурсы Арктики).

Литература

1. Баянова Т.Б., Рундквист Т.В., Серов П.А., Корчагин А.У., Карпов С.М. Палеопротерозойский Федорово-Панский расслоенный ЭПГ-комплекс северо-восточной части Арктического региона Балтийского щита: новые U-Pb (по бадделеиту) и Sm-Nd (по сульфидным минералам) данные // Доклады Академии наук. 2017. Т. 472. № 1. С. 52–56.
2. Екимова Н.А., Серов П.А., Баянова Т.Б., Елизарова И.Р., Митрофанов Ф.П. Распределение РЗЭ в сульфидных минералах и Sm-Nd датирование рудогенеза расслоенных базитовых интрузий // Доклады АН. 2011. Т. 436. № 1. С. 75–78.
3. Елизарова И.Р., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П. и др. // Мат. III Всероссийской конф. с междунар. участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». 18-22 мая 2009 г. Москва. НУ-8. С. 110.
4. Серов П.А., Екимова Н.А. Возможности Sm-Nd датирования рудных процессов с использованием сульфидов // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12. № 3. С. 456–460.
5. Серов П.А., Екимова Н.А., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П. Сульфидные минералы – новые геохронометры при Sm-Nd датировании рудогенеза расслоенных мафит-ультрамафитовых интрузий Балтийского щита // Литосфера. 2014. № 4. С. 11–21.
6. Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В. Редкоземельные элементы в сульфидах подводных гидротермальных источников Атлантического океана // Доклады АН. 2003. Т. 389. № 5. С. 672–676.
7. Римская-Корсакова М.Н., Дубинин А.В., Иванов В.М. Определение РЗЭ в сульфидных минералах методом ICP-MS после ионообменного концентрирования // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 9. С. 975–979.
8. Чашин В.В., Баянова Т.Б., Митрофанов Ф.П., Серов П.А. Малосульфидные платинометалльные руды палеопротерозойского Мончегорского плутона и его южного обрамления (Кольский полуостров, Россия): геологическая характеристика и изотопно-геохронологические свидетельства полихронности рудно-магматических систем // Геология рудных месторождений. 2016. Т. 58. № 1. С. 41–63.
9. Bayanova T., Korchagin A., Mitrofanov A., Serov P., Ekimova N., Nitkina E., Kamensky I., Elizarov D., Huber M. Long-lived mantle plume and polyphase evolution of Palaeoproterozoic PGE intrusions in the Fennoscandian Shield // Minerals. 2019. № 9 (1). V. 59 doi:10.3390/min9010059.
10. Bai Z.J., Zhong H., Hu R.Z., Zhu W.G. Early sulfide saturation in arc volcanic rocks of southeast China: Implications for the formation of co-magmatic porphyry-epithermal Cu-Au deposits // Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 280. P. 66–84. https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.014.
11. Bayanova T.B, Ludden J., & Mitrofanov F.P. Timing and duration of Palaeoproterozoic events producing orebearing layered intrusions of the Baltic Shield: metallogenic, petrological and geodynamic implications. In S.M. Reddy, R. Mazumder, D.A.D. Evans, & A.S. Collins (ed.), Palaeoproterozoic Supercontinents and Global Evolution. Geological Society, London. Special Publications. 2009. V. 323. P. 165–198.
12. Bayanova T., Mitrofanov F., Serov P., Nerovich L., Yekimova N., Nitkina E. and Kamensky I. Layered PGE Paleoproterozoic (LIP) Intrusions in the N-E Part of the Fennoscandian Shield – Isotope Nd-Sr and ³He/⁴He Data, Summarizing U-Pb Ages (on Baddeleyite and Zircon), Sm-Nd Data (on Rock-Forming and Sulphide Minerals), Duration and Mineralization / Geochronology – Methods and Case Studies / Edited by Nils-Axel Mörner // INTECH, 2014. P. 143-193. (http://dx.doi.org/10.5772/58835).
13. Bolhar R., Tappe S., Wilson A.H., Ireland T., Avila J., Anhaeusser C. A petrochronology window into near-surface fluid/rock interaction within Archaean ultramafic-mafic crust: Insights from the 3.25 Ga Stolzberg Complex, Barberton Greenstone Belt. Chemical Geology 2021. V. 569. 120130.
14. Cao Z., Cao H., Tao C., Li J., Yu Z., Shu L. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from Southwest Indian Ridge // Acta Oceanol. Sin. 2012. V. 31. P. 62–69. https://doi.org/10.1007/s13131-012-0192-1.
15. Chen Y.-J., Pirajno F., Qi J.-P. The Shangong gold deposit, Eastern Qinling Orogen, China: Isotope geochemistry and implications for ore genesis // Journal of Asian Earth Sciences. 2008. № 3–4 (33). С. 252–266.
16. Gudelius D., Zeh A., Almeev R.R., Wilson A.H., Fischer L.A., Schmitt A.K. Zircon melt inclusions in mafic and felsic rocks of the Bushveld Complex – Constraints for zircon crystallization temperatures and partition coefficients // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2020. V. 289. P. 158–181.

17. Jiang S.-Y., Slack J.F., Palmer M.R. Sm-Nd dating of the giant Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia // *Geology*. 2000. V. 28. № 8. P. 751–754.
18. Jiao Q., Wang L., Deng T., Xu D., Chen G., Yu D., Ye T., Gao Y., Origin of the ore-forming fluids and metals of the Hetai goldfield in Guangdong Province of South China: Constraints from C-H-O-S-Pb-He-Ar isotopes // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 88. P. 674–689. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.04.005>.
19. Kiseeva E.S., Wood B.J. The effects of composition and temperature on chalcophile and lithophile element partitioning into magmatic sulphides // *Earth and Planetary Science Letters*. 2015. V. 424. P. 280–294.
20. Kong P., Deloule E., Palme H. REE-bearing sulfide in Bishunpur (LL3.1), a highly unequilibrated ordinary chondrite // *Earth Plan. Sci. Lett.* 2000. V. 177. P. 1–7.
21. Kotelnikov A.E., Kolmakova D.A., Kotelnikova E.M. Determination of the copper-nickel ores formation sequence of the Kun-Manye deposit (Amur region) // *RUDN Journal of Engineering Researches*. 2020. № 1 (21). С. 48–57.
22. Li Q.-L., Chen F., Yang J.-H., Fan H.-R. Single grain pyrite Rb-Sr dating of the Linglong gold deposit, eastern China // *Ore Geology Reviews*. 2008. V. 34. P. 263–270.
23. Li Y. Chalcophile element partitioning between sulfide phases and hydrous mantle melt: Applications to mantle melting and the formation of ore deposits // *Journal of Asian Earth Sciences*. 2014. V. 94. P. 77–93.
24. Li H., Kong H., Guo B.-Y., Soh Tamehe L., Zhang Q., Wu Q.-H., Xi X.-S. Fluid inclusion, H–O–S isotope and rare earth element constraints on the mineralization of the Dong’an Sb deposit, South China // *Ore Geol. Rev.* 2020. V. 126. 103759. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103759>.
25. Lodders K. An experimental and theoretical study of rare-earth-element partitioning between sulfides (FeS, CaS) and silicate and applications to enstatite achondrites // *Meteoritics and Planetary Science*. 1996. V. 31. P. 149–166.
26. Lüders V., Ziemann M. Possibilities and limits of infrared light microthermometry applied to studies of pyrite-hosted fluid inclusions // *Chem. Geol.* 1999. V. 154. P. 169–178. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00130-2).
27. Mao G., Hua R., Gao J., Li W., Zhao K., Long G., Lu H. Existing forms of REE in gold-bearing pyrite of the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province, China // *J. Rare Earths*. 2009. V. 27. P. 1079–1087. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60392-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60392-0).
28. Mills R.A., Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V 59. № 17. P. 3511–3524.
29. Mitrofanov F.P., Bayanova T.B., Ludden J.N., Korchagin A.U., Chashchin V.V., Nerovich L.I., Serov P.A., Mitrofanov A.F., Zhirov D.V. Origin and Exploration of the Kola PGE-bearing Province: New Constraints from Geochronology / *Ore Deposits: Origin, Exploration, and Exploitation* / Edited by Sophie Decree and Laurence Robb // *Geophysical Monograph Series*. Wiley. 2019. P. 3–36. ISBN: 978-1-119-29055-1.
30. Morgan J.W., Wandless G.A. Rare earth element distribution in some hydrothermal elements: evidence for crystallographic control // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1980. V. 44. P. 973–980.
31. Ni Z.-Y., Chen Y.-J., Li N., Zhang H. Pb-Sr-Nd isotope constraints on the fluid source of the Dahu Au-Mo deposit in Qinling Orogen, central China, and implication for Triassic tectonic setting // *Ore Geology Reviews*. 2012. V. 46. P. 60–67.
32. Ostendorf J., Henjes-Kunst F., Seifert T., Gutzmer J. Age and genesis of polymetallic veins in the Freiberg district, Erzgebirge, Germany: constraints from radiogenic isotopes // *Miner. Depos.* 2019. V. 54. P. 217–236. <https://doi.org/10.1007/s00126-018-0841-1>.
33. Patten C., Barnes S.-J., Mathez E. A., Jenner F. E. Partition coefficients of chalcophile elements between sulfide and silicate melts and the early crystallization history of sulfide liquid: LA-ICP-MS analysis of MORB sulfide droplets // *Chemical Geology*. 2013. V. 358. P. 170–188.
34. Pirajno F. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems* / F. Pirajno, Dordrecht: Springer Netherlands. 2009. 1250 c.
35. Pokrovski G.S., Kokh M.A., Proux O., Hazemann J.L., Bazarkina E.F., Testemale D., Escoda C., Boiron M.C., Blanchard M., Aigouy T., Gouy S., de Parseval P., Thibaut M. The nature and partitioning of invisible gold in the pyrite-fluid system // *Ore Geol. Rev.* 2019. V. 109, 545–563. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.04.024>.
36. Ruan B., Liao M., Sun B., Chen C. Origin and nature of parental magma and sulfide segregation of the baixintan magmatic ni-cu sulfide deposit, southern central asian orogenic belt (Caob), nw china: Insights from mineral chemistry of chromite and silicate minerals. *Minerals*. 2020. V. 10. P. 1–20. <https://doi.org/10.3390/min10121050>.
37. Tao C.H., Li H.M., Huang W., Han X.Q., Wu G.H., Su X., Zhou N., Lin J., He Y.H., Zhou J.P. Mineralogical and geochemical features of sulfide chimneys from the 49°39'E hydrothermal field on the Southwest Indian Ridge and their geological inferences // *Chinese Sci. Bull.* 2011. V. 56. P. 2828–2838. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4619-4>.

38. Wan B., Hegner E., Zhang L., Rocholl A., Chen Z., Wu H., Chen F. Rb-Sr geochronology of chalcopyrite from the Chehugou porphyry Mo-Cu deposit (Northeast China) and geochemical constraints on the origin of hosting granites // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. P. 351–363.
39. Wang S., Li H., Zhai S., Yu Z., Cai Z. Geochemical features of sulfides from the Deyin-1 hydrothermal field at the southern Mid-Atlantic Ridge near 15°S. // *J. Ocean Univ. China* 2017. V. 16. P. 1043–1054. <https://doi.org/10.1007/s11802-017-3316-6>.
40. Wohlers A., Wood B.J. Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2017. V. 205. P. 226–244.
41. Wood B.J., Kiseeva E.S. Trace element partitioning into sulfide: How lithophile elements become chalcophile and vice versa // *American Mineralogist.* 2015. V. 100. P. 2371–2379.
42. Xu L., Yang J.H., Zeng Q.D., Xie L.W., Zhu Y.S., Li R., Li B. Pyrite Rb-Sr, Sm-Nd and Fe isotopic constraints on the age and genesis of the Qingchengzi Pb-Zn deposits, northeastern China // *Ore Geol. Rev.* 2020. V. 117. 103324. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103324>.
43. Yang J.-H., Zhou X.-H. Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope systematics of pyrite: Implications for the age and genesis of lode gold deposits // *Geology.* 2001. V. 29. № 8. P. 711–714.
44. Zeng Z., Ma Y., Yin X., Selby D., Kong F., Chen S. Factors affecting the rare earth element compositions in massive sulfides from deep-sea hydrothermal systems. // *Geochemistry Geophys. Geosystems.* 2015. V. 18. P. 1541–1576. <https://doi.org/10.1002/2015GC005812>.
45. Zhao K.D., Jiang S.Y. Rare earth element and yttrium analyses of sulfides from the Dachang Sn-polymetallic ore field, Guangxi Province, China: Implication for ore genesis // *Geochem. J.* 2007. V. 41. P. 121–134. <https://doi.org/10.2343/geochemj.41.121>.