



<https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-6>
УДК 549.08

Опыт применения метода ЛА-ИСП-МС в изучении минералогии микрофаций колчеданных месторождений

В.В. Масленников

*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
г. Миасс, Челябинская обл., 45317 Россия; mas@mineralogy.ru*

Статья поступила в редакцию 15.05.2026 г., после доработки 01.06.2026 г., принята к печати 10.06.2026 г

Аннотация. В статье анализируются возможности и ограничения применения масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) в изучении минералогии сульфидных фаций и микрофаций колчеданных месторождений. На примере выявления минералого-геохимической зональности труб курильщиков и оруденелых биоморфоз точечным ЛА-ИСП-МС анализом и ЛА-ИСП-МС микрокартитованием оценены условия формирования ассоциаций элементов-примесей в сульфидах применительно к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений, а также обоснованы гидротермально-осадочные модели дифференциации химических элементов. Анализ трендов импульсов дает возможность выявить минеральные микровключения в сульфидах. Установлено, что повышенные содержания Au и Ag в диагенетическом пирите отличают колчеданосные горизонты от безрудных. На примере апосульфидного гематита показано, что соотношения содержаний элементов на диаграммах Te-Bi, Bi-Ag и Ag-Te в сравнении со стехиометрическими составами известных теллуридов позволяют в первом приближении судить об обогащении этого минерала теллуридами, скрытыми на микро- и наноуровне.

Ключевые слова: ЛА-ИСП-МС анализы, микрофации, колчеданные, месторождения, курильщики, гидротермальная фауна, диагениты, Урал.

Финансирование. Исследования финансировались в рамках государственной бюджетной темы Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН «Геохимия минералогенеза в рудообразующих системах древних и современных островодужно-океанических комплексов» (№ 122031600292-6).

Благодарности. Автор благодарит Р.Р. Ларжа, Л.В. Данюшевского и Д.А. Артемьева за предоставленную возможность получения ЛА-ИСП-МС анализов. Большую помощь в работе оказали А.С. Целуйко и С. Гильберт. Весьма ценным было сотрудничество с С.П. Масленниковой, Н.Р. Аюповой и И.Ю. Мелекесцевой.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Для цитирования: Масленников В.В. Опыт применения метода ЛА-ИСП-МС в изучении минералогии микрофаций колчеданных месторождений. *Минералогия*, 2026, 12(2), 58–83. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-6>.

Application of LA-ICP-MS method in study of mineralogy of microfacies of massive sulfide deposits

V.V. Maslennikov

*South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass,
Chelyabinsk region, 456317 Russia; mas@mineralogy.ru*

Received 15.05.2026, revised 01.06.2026, accepted 10.06.2026

Abstract. The paper analyzes potential and limitations of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) during study of mineralogy of sulfide facies and microfacies from massive sulfide deposits. Using point LA-ICP-MS analysis and LA-ICP-MS micromapping for the mineralogical and geochemical zoning of chimneys and mineralized biomorphs, we evaluate the formation conditions of mineral and trace element associations in sulfides for various types of massive sulfide deposits and substantiate hydrothermal-sedimentary models of chemical element differentiation. The analysis

of pulse trends makes it possible to identify mineral microinclusions in sulfides. The higher Au and Ag contents of diagenetic pyrite distinguish pyrite-bearing and barren horizons. Using hematite pseudomorphs after sulfides as an example, it is shown that the ratios of element contents in Te-Bi, Bi-Ag, and Ag-Te diagrams in comparison with the stoichiometric compositions of known tellurides allow us to reveal the enrichment of this mineral in micro- and nanotellurides.

Keywords: LA-ICP-MS analysis, microfacies, massive sulfide, deposits, smokers, hydrothermal fauna, diagenites, Urals.

Funding. This work was supported by state contract no. 122031600292-6 of the South Ural Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS “Geochemistry of Mineral Genesis in Ore-Forming Systems of Ancient and Modern Island-Arc-Ocean Complexes”.

Acknowledgments. The author thanks R.R. Large, L.V. Danyushevsky, and D.A. Artemyev for the opportunity to obtain LA-ICP-MS analysis data. A.S. Tseluiko and S. Gilbert provided significant assistance in this work. Collaboration with S.P. Maslennikova, N.R. Ayupova, and I.Yu. Melekestseva was also valuable.

Conflict of interest. The author declares no conflicts of interest related to the manuscript.

For citation: Maslennikov V.V. Application of LA-ICP-MS method in study of mineralogy of microfacies of massive sulfide deposits. *Mineralogy*, 2026, 12(2), 58–83. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2026-12-2-6>.

ВВЕДЕНИЕ

Последние три десятилетия в минералогии рудных месторождений активно развивается метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС). В 2001 г. вышла обобщающая монография П. Сильвестра (Sylvester, 2001), которая актуальна до сих пор. Обладая высокой чувствительностью, метод стал достойным дополнением к менее чувствительным электронно-зондовым рентгеноспектральным микроанализам. По сравнению с ИСП-МС преимуществом ЛА-ИСП-МС является лазерный микроотбор, который заменил длительное, иногда очень сложное малопроизводительное растворение минералов и горных пород. Долгое время этот метод считался приближенно-количественным (Butler, Nesbitt, 1999). Однако, начиная с 2002–2004 гг., за рубежом появились стандарты, и метод ЛА-ИСП-МС стал считаться количественным. Первый опыт применения ЛА-ИСП-МС получен автором в 2002–2015 гг. в Центре CODES (Университет Тасмании, г. Хобарт, Австралия) благодаря сотрудничеству с профессорами Л.В. Данюшевским и Р.Р. Ларжем. Затем, начиная с 2016 г., ЛА-ИСП-МС анализы проводились в Институте минералогии УрО РАН и с 2019 г. – в Центре коллективного пользования Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО РАН ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс, Россия). Большой вклад в становление этого метода исследований в Институте минералогии УрО РАН внес Д.А. Артемьев (Артемьев и др., 2017).

В связи с возникшим спросом на стратегические редкие металлы (V, Co, Ga, Ge, In, Sb, Sb,

Bi, Ag, Cd, Au и др.) (Викентьев, 2023; Huston, Bastrakov, 2024) появились многочисленные публикации, посвященные ЛА-ИСП-МС изучению концентраций элементов-примесей в пирите, халькопирите и сфалерите некоторых колчеданных месторождений (Steadman et al., 2026; Belousov et al., 2016). Особое значение для извлечения стратегических металлов и понимания разнообразия колчеданных месторождений имеет ЛА-ИСП-МС анализ халькопирита (Butler and Nesbitt, 1999; Maslennikov et al., 2009; 2017; Масленников, 2012; 2025; Revan et al., 2014; Целуйко и др., 2020; Carabello et al., 2023). Все больше появляется ЛА-ИСП-МС данных по сфалериту (Zhao et al., 2023), изучается поведение РЗЭ и U в условиях формирования апосульфидных оксидно-железистых пород – госсанитов (Аюпова и др., 2019; Ayupova et al., 2018, 2023). Однако для полного понимания химического поведения микроэлементов при формировании пирита, халькопирита, сфалерита и оксидно-железистых отложений необходимы дополнительные исследования на генетической основе.

Особенностью наших исследований является генетическая привязка данных ЛА-ИСП-МС к определенным компонентам рудных фаций и микрофаций (Масленников, Зайков, 2006; Масленникова, Масленников, 2007). В первую очередь, это касается изучения микрофациальной и микроэлементной зональности гидротермальных труб древних и современных курильщиков (Масленникова, Масленников, 2007; Масленников и др., 2019; Maslennikov et al., 2009; 2017), сульфидных биоморфоз (Масленников и др., 2017) и пиритовых конкреций (Аюпова и др., 2019; Масленников и др., 2017; Целуйко и др., 2018; Safina et al., 2020). Применение метода ЛА-

ИСП-МС позволило сравнить типохимизм магнетита колчеданных и железорудных месторождений, что создало генетические основы для разработки новых минералого-геохимических критериев прогнозирования этих типов месторождений (Масленников и др., 2024а). Гораздо меньше получено ЛА-ИСП-МС данных по типохимизму апосульфидного гематита (Аюпова и др., 2008; 2018) – индикатора колчедановых вулканогенно-осадочных горизонтов. Применение ЛА-ИСП-МС анализа сульфидов определило направление геозкологического прогнозирования рисков отработки и переработки руд как древних (Масленников и др., 2014), так и современных (Fallon et al., 2019) колчеданных месторождений.

Важное генетическое значение имеют работы, направленные на изучение типохимизма сульфидов некоторых современных гидротермальных систем черных и серых курильщиков (Butler, Nesbitt, 1999; Houghton et al., 2004; Bogdanov et al., 2008; Lein et al., 2010; Berkenbosch et al., 2012; Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015; Keith et al., 2016; Maslennikov et al., 2017; Melekestseva et al., 2017, 2018; Масленников и др. 2019; Genna, Gaboury, 2019; Meng et al., 2019; Caraballo et al., 2023). Гораздо меньше ЛА-ИСП-МС данных содержится по типохимизму диагенетических сульфидов в продуктах разрушения древних и современных курильщиков (Maslennikov et al., 2020; Мелекесцева и др., 2020; Melekestseva et al., 2018, 2023).

Задача данной статьи – представить свое мнение о методе ЛА-ИСП-МС, которое сложилось за последние три десятилетия, акцентировать внимание не только на преимуществах метода, но и на ограничениях, с которыми пришлось столкнуться. Другая задача – проиллюстрировать некоторые конкретные результаты, полученные методом ЛА-ИСП-МС, обозначить приемы диагностики минералов и показать сложности генетических интерпретаций на примере гидротермальных труб курильщиков и биоморфоз, а также сульфидных и оксидно-железистых диагенитов.

МЕТОД ЛА-ИСП-МС

В наших работах метод ЛА-ИСП-МС, обладающий высокой чувствительностью, прежде всего, использовался для определения содержаний элементов в сульфидах, магнетите или гематите, а также в их тонкозернистых агрегатах, например, в микрофациях корок колломорфного пирита. Эле-

менты-примеси в сульфидах обычно включают стандартный набор элементов: ^{49}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{75}As , ^{77}Se , ^{95}Mo , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{182}W , ^{197}Au , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi , ^{238}U и другие элементы. Поскольку для некоторых элементов характерны изобарные наложения изотопов, нередко приходится анализировать несколько изотопов каждого элемента. Это касается наложений, например, некоторых изотопов In и Sn, Fe и Ni и др. При этом необходимо учитывать интерференции с аргидами металлов и кислорода. Например, аргид Cu имеет такой же молекулярный вес, как наиболее распространенные изотопы Pd, поэтому результаты определения содержаний Pd в халькопирите приходится исключать. В ЛА-ИСП-МС анализе имеются и другие ограничения, среди которых известны, такие как элементное фракционирование вещества при лазерной абляции и дальнейшем его транспортировании и атомизации, влияние матричного эффекта, влияющего на скорость испарения и т. д. Для устранения этого эффекта применяются стандартные образцы со сходным к анализируемому веществу матриксом или используются нестандартные способы устранения матричного эффекта – калибровка масс-спектрометра аэрозолями водных калибровочных растворов и т. д. Решению этих проблем ЛА-ИСП-МС посвящена обширная литература (Pickhardt et al., 2000; Danyushevsky et al., 2011; Lin et al., 2016 и др.).

ЛА-ИСП-МС микроанализ минералов в Центре CODES Университета Тасмании и ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН, в основном, выполнялся с помощью лазера New Wave 213 нм, соединенного с квадрупольным ИСП-МС Agilent 7700х по методике (Danyushevsky et al., 2011). Анализы проводились путем абляции пучком размером 35–80 и даже 150 мкм. В случае микроанализа фрамбоидального пирита диаметр пучка уменьшался до 15 мкм. Это существенно влияло на чувствительность анализа, хотя в большинстве случаев получались удовлетворительные результаты из-за высоких концентраций большинства микроэлементов в этой морфогенетической разновидности пирита. Частота повторения лазера составляла 5–10 Гц, а энергия лазерного луча на образце поддерживалась в пределах от 3 до 6 Дж/см². Эти показатели зависят от состава анализируемого сульфида (Артемьев и др., 2017). Время анализа для каждого пятна составляло 90 с, включая 30-секундное измерение фона и 60-секундное измерение количества импульсов. Масс-спектрометр калибровался по многоэлемент-

ным растворам. Гелий (750 мл/мин) использовался в качестве газа-носителя для эффективного выноса аэрозоля из абляционной ячейки и смешивался с аргоном через Т-образный соединитель перед подачей в горелку ICP. Содержания элементов-примесей рассчитывались в программе Iolite с использованием международных стандартов стекла (NIST SRM-612, USGS GSD-1G) и сульфидов (USGS MASS-1), а также ^{57}Fe в качестве внутреннего стандарта для количественного определения пирита (46.5 %) и пирротина (63.6 %). Многие проблемы изготовления стандартов решаются сплавлением проб с титратом Li (Danyushevsky et al., 2011).

Еще одна из проблем ЛА-ИСП-МС – это расчет предела обнаружения (ПО), который рассчитывается как концентрация, дающая сигнал, равный утроенному стандартному отклонению фонового сигнала. Поскольку фоновые уровни и объемы абляции отличаются в зависимости от анализа, пределы обнаружения должны рассчитываться индивидуально для каждого элемента в каждом отдельном анализе. Наиболее широко используется формула расчета ПО, которая опирается на стандартное отклонение фонового сигнала газа и чувствительность прибора (Longerich et al., 1996). В дальнейшем, формула расчета совершенствовалась (Pettke et al., 2012). Однако очевидно, что использование стандартного отклонения применимо лишь к нормальному распределению импульсов. Как правило, распределение содержаний большинства микроэлементов подчиняется логнормальному закону или более сложным закономерностям. Таким образом, рассчитанный ПО оказывается во многих случаях завышенным. Большие диаметры лазерного пучка, более высокая частота повторения и более длительное время абляции приводят к образованию большего количества аэрозоля, что дает более сильные сигналы и значительно более низкие пределы обнаружения. Загрязнение ячейки абляции или несущем газе может увеличить стандартное отклонение, ухудшая ПО. С другой стороны, элементы с несколькими распространенными изотопами дают более высокое отношение сигнал/шум, что приводит к расчету более низких ПО. В нашей практике мы ориентируемся на половину ПО или для статистических расчетов используем половину минимального содержания данного элемента в выборке при значениях содержаний ниже рассчитанного ПО. В целом, можно ориентироваться на наиболее часто встречающиеся ПО применительно к различным элементам. Боль-

шинство металлов и полуметаллов содержащихся в сульфидах, чаще всего, попадает в интервал ПО от 0.05 до 0.50 г/т. Предел обнаружения для тяжелых металлов (U, Pb) может быть около 10 мг/т. Легкие элементы и, в первую очередь, литофильные, могут иметь ПО выше 1–10 и даже 50 г/т.

Возможность проведения микроанализа минеральных индивидов, содержащих микровключения других минералов, существенно отличает ЛА-ИСП-МС от рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, который направлен на изучение изоморфных примесей в относительно однородных минералах. В противном случае, электронно-зондовый анализ может приводить, например, к завышению конечной суммы содержаний. Напротив, метод ЛА-ИСП-МС имеет возможность определения состава минерала вместе с микро- и нановключениями и даже производить диагностику микровключений. Если последняя задача не стоит, то для сравнения составов одноименных минералов используются в основном минералы без крупных включений. С помощью ЛА-ИСП-МС, в отличие микрозондового анализа, не всегда можно точно определить изоморфные примеси в минерале, даже если тренд импульсов является ровным. Относительно ровный тренд может быть обеспечен, например, равномерным распределением нановключений.

ЛА-ИСП-МС метод дает уникальную возможность определения состава не только минералов, но и агрегатов, включая горные породы, особенно мелкозернистые. Ранее был предложен экспресс-метод определения элементов-примесей в донных осадках озер Урала, который успешно заменил ИСП-МС и силикатный анализы, избегая процессы растворения (Maslennikova et al., 2020). Пробоподготовка связана только с необходимостью получать спрессованную таблетку осадка. Удачным оказался наш опыт определения полного состава трапповых базальтов, включая РЗЭ (Maslennikov et al., 2025). Для изучения состава колчеданосных вулканогенных пород этот метод пока не применялся. Скорее всего, он будет пригоден для определения состава афировых эффузивов.

Метод ЛА-ИСП-МС использовался для диагностики скрытых включений минералов (Maslennikov et al., 2009). Под скрытыми понимаются минералы, до определенного момента не наблюдаемые в оптическом микроскопе на поверхности шлифа. Микровключения редких минералов могут находиться на некоторой глубине и при прохож-

дении лазера до глубины 80 мкм выделяются в виде экстремальных импульсов на тренде ЛА-ИСП-МС. Одновременно может быть проявлен либо один экстремум, либо как минимум два-три коррелирующих пика. В первом случае можно только догадываться, как правило, о самородной форме элемента. Во втором случае по максимальным значениям отчетливых пиков иногда удастся рассчитать примерную формулу минерального микровключения.

Гораздо сложнее работать с нановключениями минералов, которые на поверхности ЛА-ИСП-МС тренда не отражаются и почти не отличаются от изоморфных примесей элементов. Для предположительной диагностики минерала можно использовать совпадение линии стехиометрического состава предполагаемого минерала и поля фигуративных точек на диаграмме. Полное совпадение содержаний, полученных, как минимум, по 30 точкам, позволяет предположить название минерала. Если отчетливая корреляция отсутствует, то это, скорее всего, связано с нановключениями других минералов, содержащих аналогичные элементы. В сложных смесях этот прием не всегда работает.

Методика картирования ЛА-ИСП-МС включает сканирование поверхности твердого образца импульсным лазером, абляцию материала, который затем транспортируется в ИСП-МС для картирования распределения элементов или изотопов с высокой чувствительностью (< 10 мкм). Процесс включает предварительное оконтуривание площади поверхности аншлифа, абляцию, детектирование и реконструкцию данных для визуализации пространственного распределения элементов в выбранном участке. Путем линейного прожигания поверхности препарата метод позволяет получать значения распределения элементов и строить геохимические микрокарты поверхностей образцов. При высокоразрешающем картировании (10–20 мкм) для получения карты участка размером 1 × 1 мм требуется от 2–3 до 6 часов (Артемьев и др., 2017; Large et al., 2009).

Результаты ЛА-ИСП-МС анализов обычно обрабатываются в программе Statistica или аналогичных программах с использованием корреляционного и других видов анализа. В таблицах используется среднее арифметическое, стандартные отклонения, минимальные и максимальные значения, иногда среднее геометрическое, когда логнормальное распределение очевидно. В последнем случае при сопоставлении составов одноименных сульфидов нами успешно использовались меди-

анные содержания элементов. Для распознавания минералого-геохимических ассоциаций хорошо зарекомендовал себя метод максимального корреляционного пути (Смирнов, 1981). Исходным материалом является половина прямоугольной корреляционной матрицы, в которой фиксируются только статистически значимые коэффициенты корреляции. Максимальный модуль коэффициентов корреляции ранжируется для каждого последующего элемента. Новый выбор не производится, если элемент с максимальным коэффициентом корреляции уже выбран. Сопоставимые результаты получаются при использовании факторного, кластерного и других видов статистической обработки результатов.

ПРИМЕРЫ НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ ЛА-ИСП-МС

Гидротермальные трубы курильщиков

Задачи выявления типохимизма сульфидов и минералого-геохимической зональности гидротермальных труб современных и древних курильщиков наиболее эффективно решаются методом ЛА-ИСП-МС (Масленникова, Масленников, 2007; Revan et al., 2014; Масленников и др., 2017; Meng et al., 2019). В строении труб, как правило, выделяется три главных зоны: А – оболочка, сложенная инкрустационным пиритом, марказитом и/или сфалеритом, В – халькопиритовая крустификация внутренней стенки трубы и С – заполнение осевого канала марказитом, пиритом, сфалеритом, иногда кварцем, галенитом и баритом. Особенность подхода – привязка минералогической и геохимической зональности к микрофациям, обладающими определенными генетическими признаками. Микрофации соответствуют подзонам труб. В оболочках гидротермальных труб древних и современных черных курильщиков выделяются следующие подзоны: А1 – колломорфный пирит, переходящий вовнутрь стенки в дендритовидный пирит с субгедральными кристаллами марказита; А2 – агрегаты псевдоморфоз пирита и марказита по субгедральным кристаллам пирротина; А3 – эвгедральные кристаллы пирита в псевдоморфной сфалеритовой, кварцевой или халькопиритовой цементирующей массе. Зона В также подразделяется на три подзоны или микрофации: В1 – кристаллически-зернистый субгедральный халькопирит (реже изокубанит) с включениями эвгедрального пирита, иногда в ассоциации с теллуридами, самородным золотом,

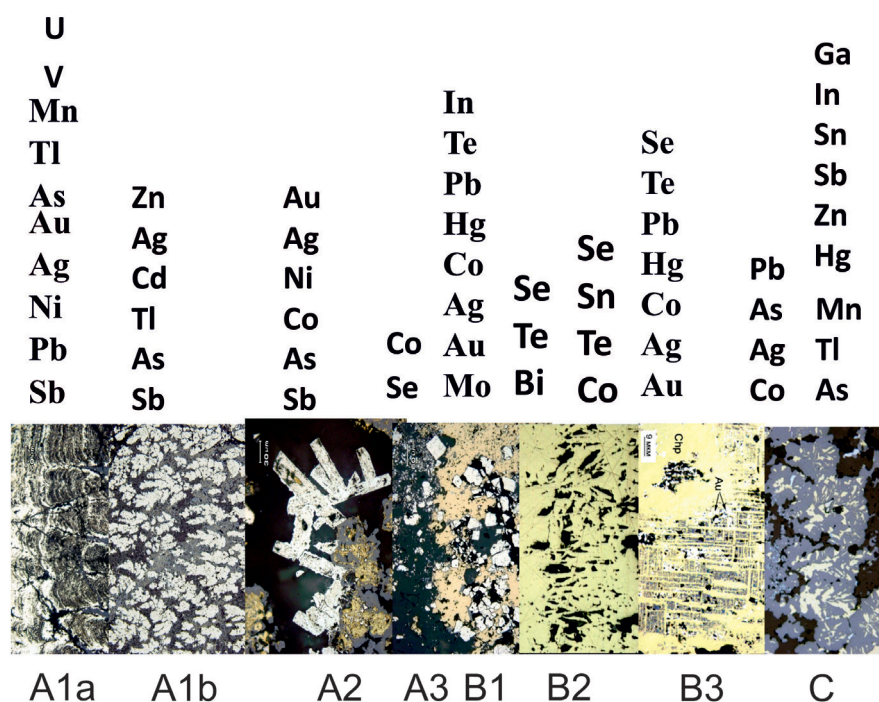


Рис. 1. Обобщенная модель минералого-геохимической зональности стенки гидротермальной трубы черного курильщика по данным ЛА-ИСП-МС по (Масленникова, Масленников, 2007; Масленников и др., 2019) с дополнениями.

A1a – колломорфный пирит; A1b – дендритовидный пирит и марказит; A2 – псевдоморфозы марказита по кристаллам пирротина в ассоциации со сфалеритом и халькопиритом; A3 – кварц с кристаллами пирита; B1 – халькопирит с кристаллами пирита; B2 – копьевидные кристаллы халькопирита; B3 – решетчатые продукты распада Cu-Fe-S твердого раствора в халькопирите; C – дендритовидные сростания сфалерита с халькопиритом.

Fig. 1. General model of mineralogical and geochemical zonation of a black smoker hydrothermal chimney wall based on LA-ICP-MS data, modified after (Maslennikova, Maslennikov, 2007; Maslennikov et al., 2019).

A1a – colloform pyrite; A1b – dendritic pyrite and marcasite; A2 – marcasite pseudomorphs after pyrrhotite crystals in assemblage with sphalerite and chalcopyrite; A3 – quartz with pyrite crystals; B1 – chalcopyrite with pyrite crystals; B2 – spear-like chalcopyrite crystals; B3 – exsolution lattice texture of the Cu-Fe-S solid solution in chalcopyrite; C – dendritic intergrowths of sphalerite with chalcopyrite.

галенитом и сульфосолями; B2 – кристаллически-зернистый халькопирит без включений минералов; B3 – копьевидные сростки субгедральных кристаллов халькопирита (иногда изокубанита), которые так же как и в зоне B1 содержат редкие минералы. Канал также можно подразделить на две-три подзоны: C1 – марказитовая или пиритовая; C2 – сфалеритовая с включениями галенита, блеклой руды и самородного золота; C3 – кварцевая и/или баритовая, реже кальцитовая и тальковая (Масленникова, Масленников, 2007; Maslennikov et al., 2017; Масленников и др, 2019). Типичная минералого-геохимическая зональность гидротермальной трубы ордовикского аналога черного палеокурильщика (месторождение Яман-Касы), полученная методом ЛА-ИСП-МС представлена на рис. 1.

Черные курильщики, формирующиеся на ультрамафитовом основании, например, курильщики поля Рейнбоу, имеют иную минералого-геохимическую зональность (Масленников и др., 2019, 2024б): подзона A0 иногда представлена тонким слоем гетита с примесью опала; подзона A1 сложена псевдоморфозами халькопирита и борнита по колломорфному пириту в ассоциации с гетитом; подзона A2 – дигенитом с вкрапленностью магнетита, а подзона A3 – борнитом в ассоциации со сфалеритом. В подзоне B1 доминирует псевдоморфный борнит, образовавшийся по зернистому халькопириту в ассоциации с кобальтином. Подзона кристаллически-зернистого халькопирита B2 почти лишена минеральных включений, а в подзоне B3 доминируют кристаллы халькопирита в сростании с продуктами распада твердых Fe-Cu-Fe растворов (γ -фаза по (Мозгова и др., 2002)).

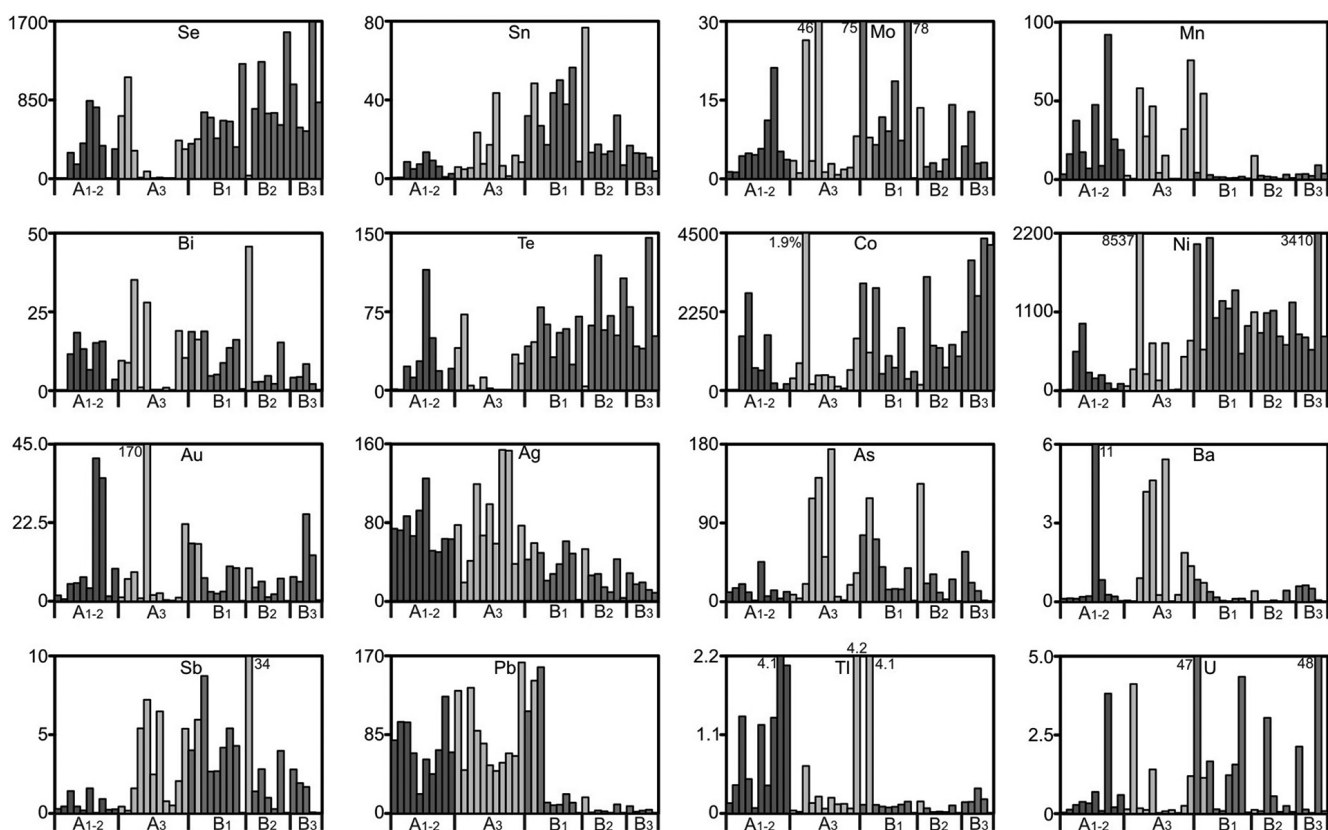


Рис. 2. Распределение химических элементов по точечному микропрофилю через стенку поперечного среза дигенит-борнит-халькопиритовой трубки (обр. 4819-1361).

A1-2 – дигенит, A3 – борнит, B1, B2 – халькопирит с включениями борнита; B3 – продукты распада твердого раствора Cu-Fe-S (γ -фаза по (Мозгова и др., 2002)).

Fig. 2. Distribution of chemical elements along the point microprofile across the wall of the digenite-bornite-chalcopyrite chimney cross-section (sample 4819-13b1).

A1-2 – digenite; A3 – bornite; B1, B2 – chalcopyrite with bornite inclusions; B3 – exsolution products of the Cu-Fe-S solid solution (γ -phase after (Mozgova et al., 2002)).

В главных подзонах или микрофациях стенки поперечного среза трубки содержания элементов-примесей меняются (рис. 2). Элементы высокотемпературной ассоциации (Se, Te, Co) изоморфно концентрируются в высокотемпературном халькопирите. Обратная тенденция отмечается для низкотемпературной (Ag, Mn, Tl, Pb, Ba) и гидрогенной (V, U, W) ассоциаций. Основное количество As, Sb, Sn и Mo нарастает в средней части стенки трубки, сформированной при средних температурах в виде микровключений теннанита, молибденита и станнина (подзоны A3 и B1). Вместе с тем, очевидно, что концентрация некоторых элементов имеет двойственную природу. Например, Ni, образует единичные всплески содержаний во внешней зоне трубки за счет включений кобальтпентландита в дигените и халькопирите в подзоне A3-B1, так и связан с γ -фазой в подзоне B3.

Более полное впечатление о химической зональности дигенит-борнит-халькопиритовой трубки (обр. 4819-136) дают данные микротопохимического картирования методом ЛА-ИСП-МС в поперечном сечении трубки микрокурильщика (рис. 3). В наружном слое (подзона A0-A1) оболочки трубки концентрируется большинство литогенно-гидрогенных элементов (Mg, Al, Si, K, Th, Ti), очевидно, представляющих алюмосиликатный осадок, выпавший из взвеси на поверхность трубки совместно с оксигидроксидами Fe и Mn. Здесь же наблюдается повышение содержаний Mn и V, которые могут быть полигенными. Концентрации Mn, скорее всего, связаны с его гидроксидами. Часть V может концентрироваться на оксигидроксидах Fe и Mn, а также в микровключениях магнетита рассеянного в оболочке трубки. Позиция Pt совпадает с позицией литогенно-гидрогенных элементов. Интересно,

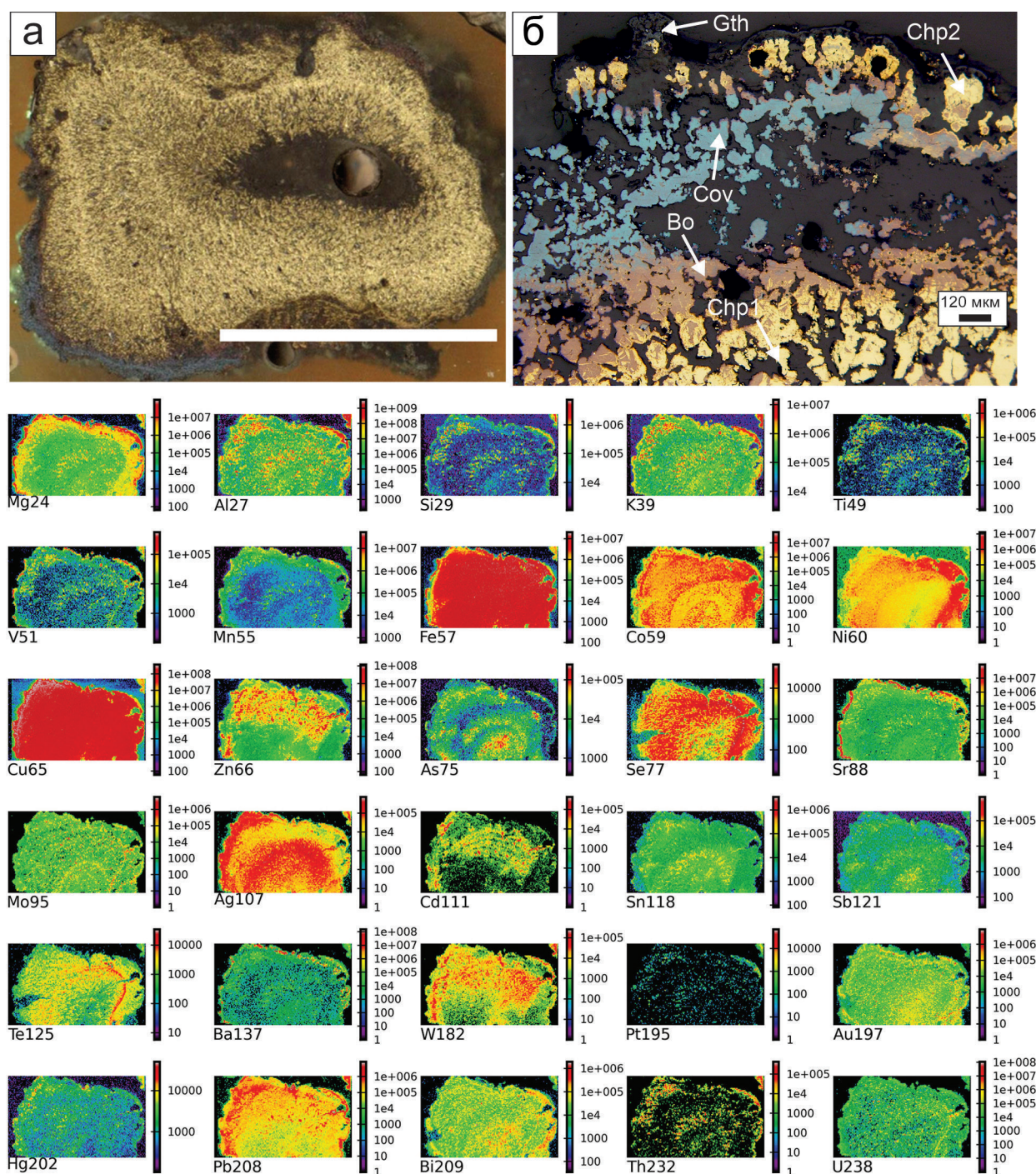


Рис. 3. Дигенит-борнит-халькопиритовая трубка микрокурильщика, гидротермальное поле Рейнбоу, обр. 4819-13б: а – общий вид поперечного среза трубки, масштаб 1 см; б – последовательная смена сверху вниз минеральных подзон от наружной части трубы к внутренней в отраженном свете; внизу – ЛА-ИСП-МС микрокарты распределения элементов в половине перерезного сечения трубки.

Chp – халькопирит; Bo – борнит; Cov – ковеллин; Gth – гётит.

Fig. 3. Digenite-bornite-chalcopyrite microsmoker chimney, Rainbow hydrothermal vent field, sample 4819-13b: а – general view of the chimney cross-section, scale bar 1 cm; б – sequential change of mineral subzones from top to bottom from the outer to the inner part of the chimney in reflected light; in the bottom – LA-ICP-MS micromaps of element distribution in a half of the chimney cross-section.

Chp – chalcopyrite; Bo – bornite; Cov – covellite; Gth – goethite.

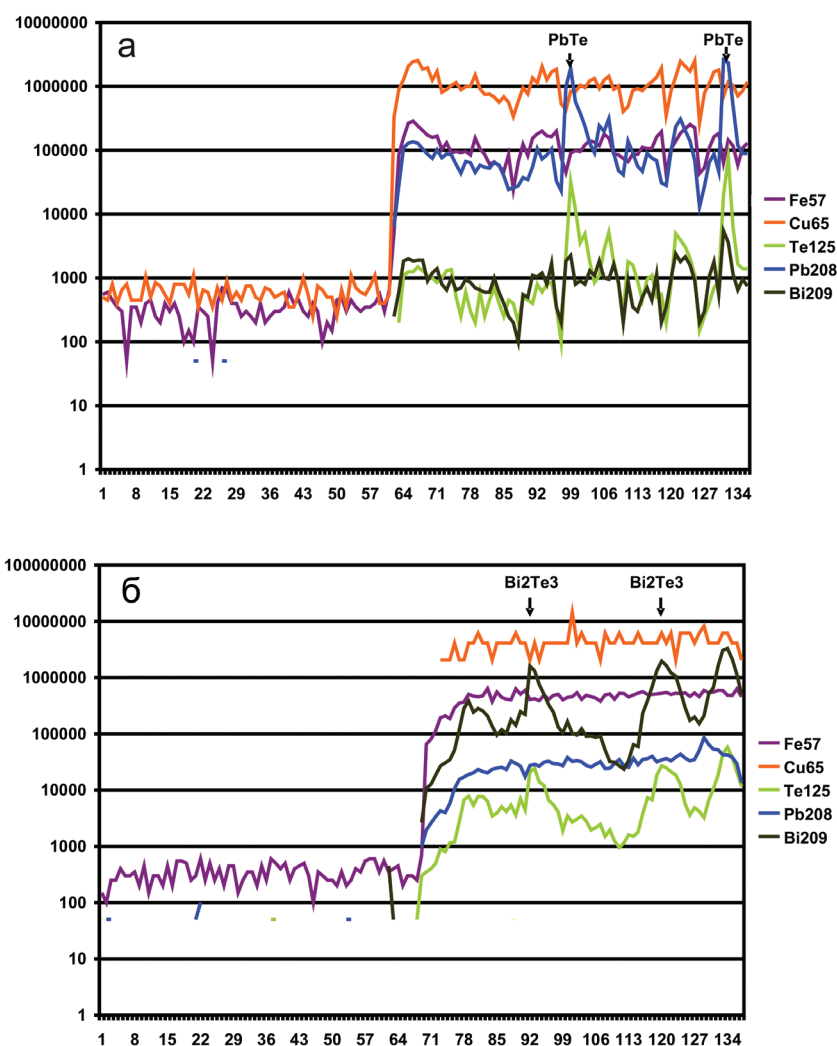


Рис. 4. Пример определения включения теллуробисмутита (а) и алтаита (б) в халькопирите черного палеокурильщика медно-цинково-колчеданного месторождения Яман-Касы (Maslennikov et al., 2009).

Fig. 4. Example of identification of tellurobismuthite (a) and altaite (b) inclusions in chalcopyrite from the black paleosmoker of the Yaman-Kasy Cu–Zn massive sulfide deposit (Maslennikov et al., 2009).

что значительная часть перечисленных элементов распространена в подзонах А2 и В2, что не находит простого объяснения. Возможно, эти элементы в какой-то мере имеют не только литогенно-гидрогенное, но и гидротермально-осадочное происхождение. Другой вариант – глубокое проникновение океанской воды внутрь трубки с привнесом Mg, Si, Al, K, V, U и других элементов гидрогенной ассоциации. Появление Sr совместно с Ba в подзоне А1 обусловлено его изоморфным вхождением в барит, который выявлен в оболочке трубки по результатам электронно-зондового микроанализа. Загадочной остается природа Hg, которая локализуется в основном в подзонах А1 и А2 и, вероятно, связана с присутствием сфалерита. Часть Pb, судя по

микрокарте, присутствует в подзоне В1 совместно со сфалеритом. Цинк, Cd, W и, частично, Pb показывают близкую картину распределения в подзоне В3, при этом для распределения Cd характерна тонкая ритмичность. В подзоне В1 аномалии Co и Ni связаны с микровключениями кобальтпентландита. Теллур, Mo и U концентрируются, в основном, на границе подзон В1 и В2. В подзонах А2, А3 и В3 концентрируется Ag. Очевидна двойственная природа этого элемента. В оболочке трубки основными концентраторами Ag являются дигенит и борнит, в канале – γ -фаза. Распределение Au и Bi имеет двойственную природу: они локализируются как в подзоне А1, так и в зоне В. В оболочке трубки Bi^{3+} и Ag^+ входят в состав борнита как изоморфные примеси,

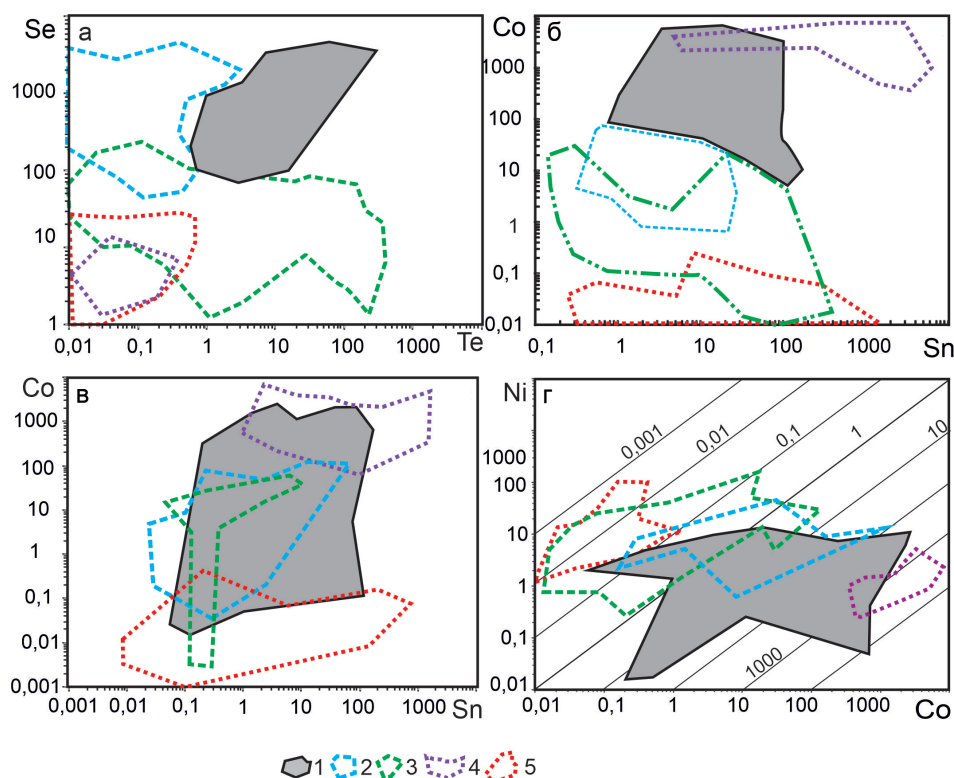


Рис. 5. Дискриминационные диаграммы по данным ЛА-ИСП-МС, включающим халькопирит (а, б), сфалерит (в) и колломорфный пирит (г) черных (1), серых (2, 3) и бесцветных (4, 5) курильщиков из разных геодинамических обстановок: 1 – срединно-океанические хребты на базальтовом основании; 2 – горячие точки; 3 – островодужные бассейны; 4 – гидротермальное поле Рейнбоу (САН); 5 – срединно-океанические хребты и островодужные бассейны на базальтовом основании.

Fig. 5. Discrimination diagrams based on LA-ICP-MS data including chalcopyrite (a, б), sphalerite (в), and colloform pyrite (г) from black (1), gray (2, 3), and colorless (4, 5) smokers from different geodynamic settings: 1 – mid-oceanic ridges on basalts; 2 – hotspots; 3 – island-arc basins; 4 – Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge); 5 – mid-oceanic ridges and island-arc basins on basalts.

а Au – как нанопродукт субмаринного гипергенеза исходных сульфидов, в подзоне ВЗ обычно встречаются видимые под микроскопом микровключения самородного золота. Распределение повышенных концентраций Se четко очерчивает зону В, представленную высокотемпературным халькопиритом. Судя по аналогии в распределении полей As и Sb эти два элемента входят в состав нановключений теннантита в подзонах А2 и В3. Они также ассоциируют с радиальными трещинами в трубе.

В практике изучения состава минеральных микровключений в сульфидах труб древних и современных курильщиков широко используются всплески на трендах импульсов. На рисунке 4 представлен пример реализации этого приема при ЛА-ИСП-МС диагностике алтаита и теллурувисмута в халькопирите гидротермальной трубки палеокурильщика из месторождения Яман-Касы. При желании, используя значения вершин всплесков им-

пульсов, можно рассчитать формулу минеральных микровключений.

Решение задачи дискриминации типов курильщиков, сформированных в различных обстановках, иллюстрируется на примере разнообразных диаграмм, построенных на основе сравнений содержаний элементов-примесей в одноименных минералах. Так, на диаграмме Se-Te по максимальным содержаниям как селена, так и теллура в халькопирите выделяется поле черных курильщиков, формирующихся в срединно-океанических хребтах (рис. 5а). Черные и серые курильщики горячих точек при высоких содержаниях Se отличаются низкими содержаниями Te. Широкие вариации содержаний Te вплоть до максимальных – характерная черта серых курильщиков, связанных с островодужными бассейнами. Поля бесцветных курильщиков (диффузеров) соответствуют низким содержаниям как Se, так и Te применительно к любым обстановкам

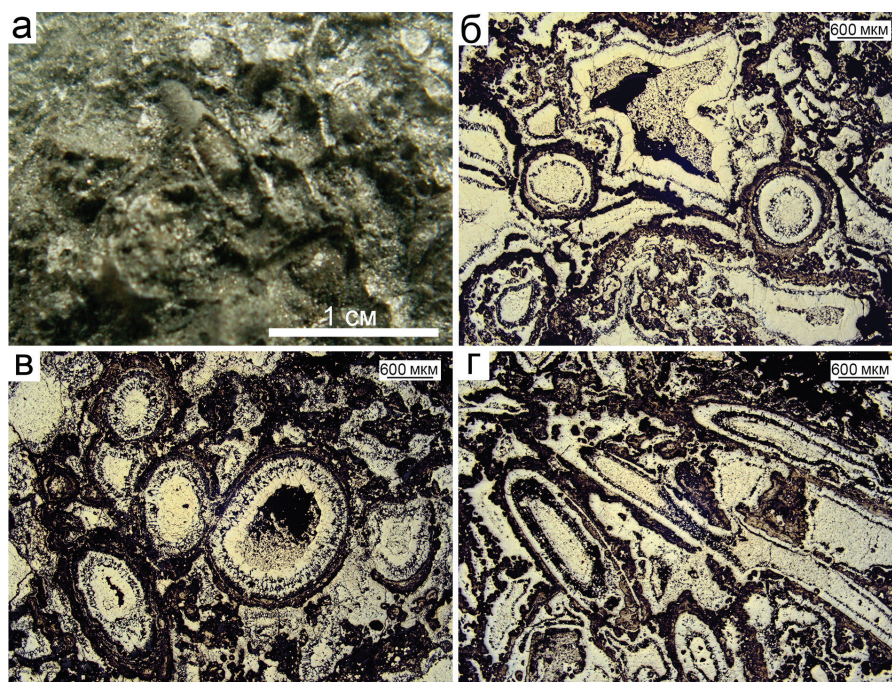


Рис. 6. Пиритовые биоморфозы мелких трубчатых червей: а – внешний вид трубчатой пиритовой биоморфозы; б – ассоциация трубчатых биоморфоз и гидротермальных каналов (поперечное сечение); в – близкое расположение мелких трубчатых червей, поперечное сечение; г – то же самое, косое и продольное сечения. Дергамышское кобальт-медноколчеданное месторождение, образцы D-2014-1 и D-13-84-2.

Fig. 6. Pyrite biomorphoses of small tube worms: а – view of tubular pyrite biomorphosis; б – association of tubular biomorphoses and hydrothermal vents (cross-section); в – close arrangement of small tube worms, cross-section; г – the same, oblique and longitudinal sections. Dergamysh Co-bearing massive sulfide deposit, samples D-2014-1 and D-13-84-2.

колчеданообразования. Поля перекрытия серых и бесцветных (мерцающих) курильщиков, очевидно, фиксируют содержания этих элементов, характерные для светло-серых курильщиков (рис. 5а).

Не менее информативной является дискриминационная диаграмма Co-Sn (рис. 5б). С повышением содержаний Co курильщики выстраиваются в ряд: бесцветные – серые – черные. Исключение представляют бесцветные диффузеры, формирующиеся на ультрамафитах Срединно-Атлантического хребта (САХ): содержания Co и Sn в халькопирите и изокубаните этих диффузеров достигают максимальных значений. Подобная позиция полей наблюдается на диаграмме Co-Sn для сфалерита и вюртцита, однако поле черных курильщиков на этой диаграмме значительно перекрывает и другие поля (рис. 5в). На диаграмме Ni-Co для колломорфного пирита наблюдаются сходные взаимоотношения полей: при повышении содержаний Co бесцветные курильщики сменяются серыми и черными при завершении ряда бесцветными диффузерами, сформированными на ультрамафитах (рис. 5г).

Гидротермальные биоморфозы

Трубчатые гидротермальные биоморфозы распространены на многих колчеданных месторождениях Урала и других регионов, включая системы современных черных курильщиков (Масленников и др., 2016). Трубки полихет часто обнаруживаются в тесном соседстве друг с другом (рис. 6). Стенка типичной трубчатой биоморфозы, образовавшейся по мелкой полихете, подразделяется на несколько зон или микрофаций, ограниченных по минеральному составу, микроструктурам и микротекстурам.

Анализ строения многочисленных биоморфоз мелких трубок червей позволяет в обобщенном виде реконструировать зональность. Зона А (микрофация А) включает в себя оболочку пиритовой трубки, сложенную колломорфным пиритом. Колломорфный пирит подзоны А участками замещен агрегатами фрамбоидального и мелкозернистого пирита, которые преобладают в зоне В в ассоциации с доломитом и марказитом. Крупнозернистый марказит – главный минерал зоны С. Осевая часть трубки (подзона D) остается полый или заполнена мелкозернистыми агрегатами, содержащими включения фрамбоидального и колломорфного пирита.

Таблица. Химический состав разновидностей дисульфидов Fe мелких минерализованных полихет Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения по данным ЛА-ИСП-МС анализа (г/т)

Table. Chemical composition of Fe disulfide varieties of small mineralized polychaetes of the Dergamysh Co-bearing massive sulfide deposit according to LA-ICP-MS data (ppm)

Минерал	Зона	n/σ	V	Mn	Fe*	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag
Py1c	A	19	15	95	45.5	603	189	1169	215	126	17	26	1.97
		σ	8.5	41	0.0	93	59	351	79	67	4.6	8.5	0.71
Py1,2a	B	8	3.7	7	45.5	7.3	8.0	42	58	19	12	0.9	0.12
		σ	2.6	8	0	4.4	6.5	26	36	19	5.8	1.1	0.05
Py1f	B	4	12	47	45.5	99	49	336	167	240	14	20	0.84
		σ	6.2	25	0.0	95	27	110	40	66	3.1	5.4	0.18
Ms2s	C	12	2.0	2	45.5	29	4.3	30	25	146	15	1.7	0.08
		σ	2.1	1.5	0.0	21	2.8	17	21	100	8.8	0.9	0.06
Py2s	D	11	9.5	15	45.5	32	5.9	26	129	113	7.1	0.4	0.13
		σ	6.3	15	0.0	31	3.0	12	246	123	3.4	0.2	0.13
Минерал	Зона	n/σ	Cd	Sn	Sb	Te	Ba	W	Au	Tl	Pb	Bi	U
Py1c	A	19	3.6	1.98	138	0.2	8.8	0.16	0.27	13	29	0.011	0.59
		σ	0.8	0.58	43	0.12	4.8	0.11	0.08	6.4	8.6	0.016	0.20
Py1,2a	B	8	0.2	0.14	8.2	0.10	0.2	0.12	0.01	4.5	2.0	0.004	0.08
		σ	0.1	0.10	8.0	0.04	0.4	0.07	0.01	4.2	1.6	0.003	0.05
Py1f	B	4	1.7	1.12	136	0.07	1.8	0.07	0.13	15	21	0.006	0.29
		σ	0.6	0.46	63	0.05	1.3	0.03	0.05	1.7	13	0.004	0.11
Ms2s	C	12	0.1	0.13	21	0.39	0.2	0.09	0.02	3.4	5.1	0.287	0.08
		σ	0.1	0.09	11	0.21	0.2	0.06	0.01	2.2	2.1	0.226	0.06
Py2as	D	11	0.5	0.39	8.0	0.19	0.5	1.55	0.02	0.5	3.0	0.567	0.44
		σ	0.6	0.20	2.9	0.15	0.4	3.78	0.02	0.2	2.8	0.684	0.26

Примечание. Разновидности дисульфидов Fe: Py1c – колломорфный пирит; Py1f – фрамбоидальный пирит; Py2a – мелкозернистый пирит; Py2s – крупнозернистый ангедраальный и субгедраальный пирит с реликтовым фрамбоидальным и микропористым мелкозернистым; Ms2s – субгедраальный марказит; n – количество анализов; σ – стандартное отклонение; * – мас. %.

Note. Fe disulfide varieties: Py1c – colloform pyrite; Py1f – framboidal pyrite; Py2a – fine-grained pyrite; Py2s – coarse-grained anhedral and subhedral with relic framboidal and microporous fine-grained pyrite; Ms2s – subhedral marcasite; n – number of analyses; σ – standard deviation; * – wt. %.

Высокие содержания Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn, Sb, As, Mo и Ag, в основном, сконцентрированы в зоне А, а также там, где есть фрамбоидальный пирит. Крупнозернистые агрегаты пирита и марказита обеднены основными микроэлементами, за исключением разновидностей, содержащих реликтовый микропористый и фрамбоидальный пирит (таблица, рис. 7). В зоне С крупнозернистые агрегаты пирита обогащены Co, Ni, Cu, Sb, As, Bi и Pb за счет многочисленных реликтов мелкозернистого микропористого и фрамбоидального пирита. Кварц-доломитовые агрегаты помимо Ca, Mg и Si содержат Sr, As, V, Zn, Ga и Ba, особенно в местах, об-

разовавшихся после замещения фрамбоидальным пиритом. Представленная геохимическая информация также наглядно иллюстрируется на микро-топохимических картах (рис. 8). Оболочка трубки особенно отчетливо выделяются повышенными содержаниями Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn, Mo, Ag. Кроме этого, Co, Ni, Pb, а также Bi фиксируют положение осевого, по-видимому, гидротермального канала. Ртуть и Tl образуют гало вокруг кольца фрамбоидального пирита.

Таким образом, в морфогенетических разновидностях пирита выстраивается ряд в порядке убывания количества большинства примесных

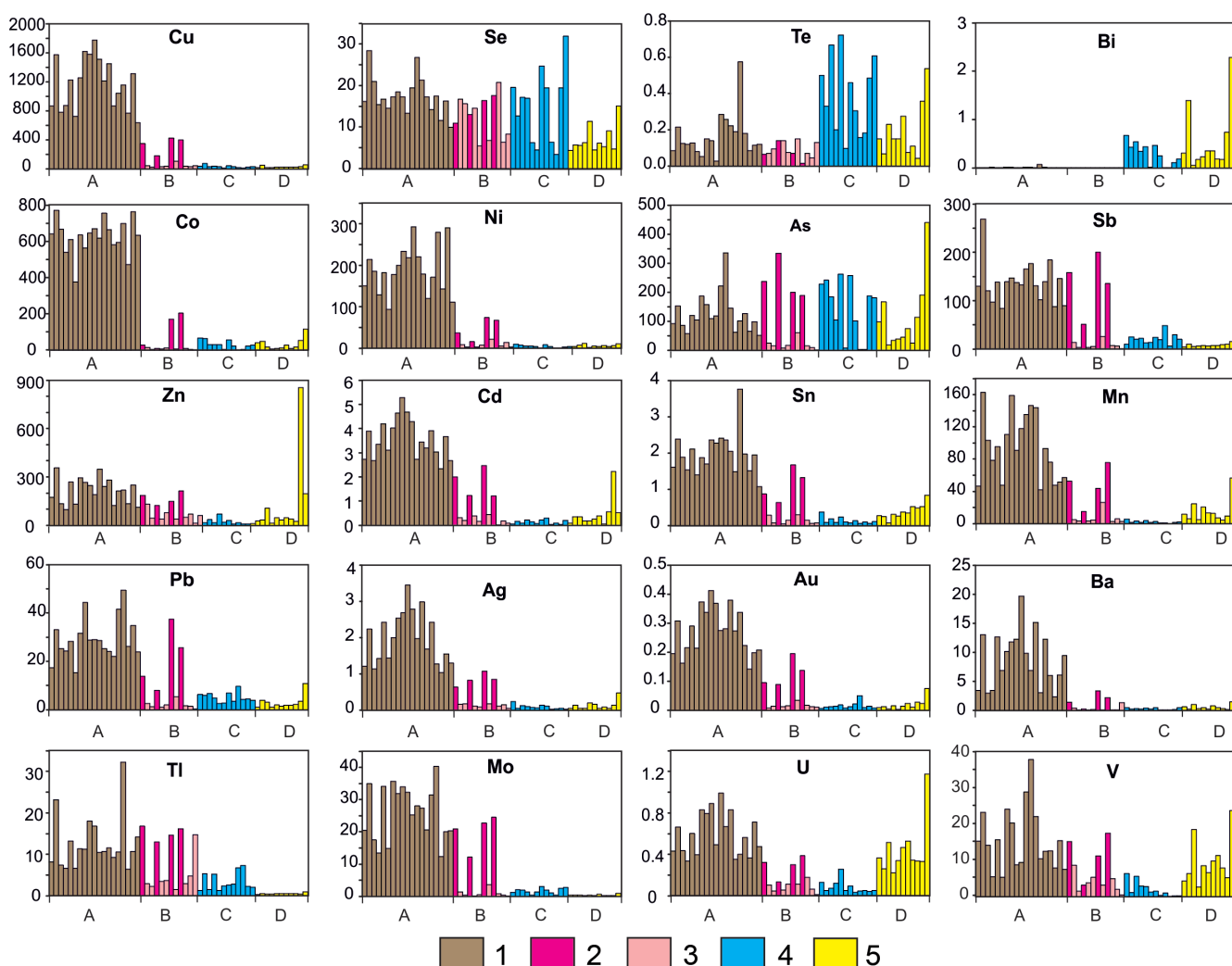


Рис. 7. Распределение элементов-примесей в сегменте поперечного сечения оруденелой полихеты.

1 – коллоидный пирит с редкими фрамбоидами; 2 – фрамбоидальный пирит; 3 – тонкозернистый пирит; 4 – грубозернистый марказит; 5 – грубозернистый пирит с реликтами фрамбоидальных и тонкозернистых разновидностей. Зоны A, B, C, D – см. текст.

Fig. 7. Distribution of trace elements in cross-section segment of the mineralized polychaete.

1 – colloform pyrite with rare framboids; 2 – framboidal pyrite; 3 – fine-grained pyrite; 4 – coarse-grained marcasite; 5 – coarse-grained pyrite with relics of framboidal and fine-grained varieties. Zones A, B, C, D – see text for explanation.

элементов: слоистый → коллоидный → фрамбоидальный → пористый мелкозернистый → ангидральный и субгидральный зернистый пирит и марказит.

Сульфидные диагенисты

Сульфиды грубообломочных кластогенных рудных фаций отражают состав гидротермальных продуктов, поскольку многие рудокласты сохраняют первичные черты исходных руд. В мелкообломочных сульфидных турбидитах, особенно, в кровле слоев доминируют диагенетические сульфиды, которые по составу элементов-примесей напоми-

нают первичные рудокласты. В результате гальмиролиза и диагенеза тонкообломочные рудокласты превращаются в пиритовые, халькопиритовые, сфалеритовые, борнитовые, теннантит-тетраэдритовые, галенитовые, баритовые, гематитовые и магнетитовые диагенисты. Последние три типа относятся к гальмиролитам – продуктам полного выщелачивания (баритовые) или окисления сульфидных рудокластов. Среди редких минералов установлены аутигенные сульфиды, селениды, теллуриды, стибниты, сульфоарсениды, сульфосоли и разнообразные самородные металлы и полуметаллы. Каждая минеральная разновидность диагенистов характеризуется своими ассоциациями редких

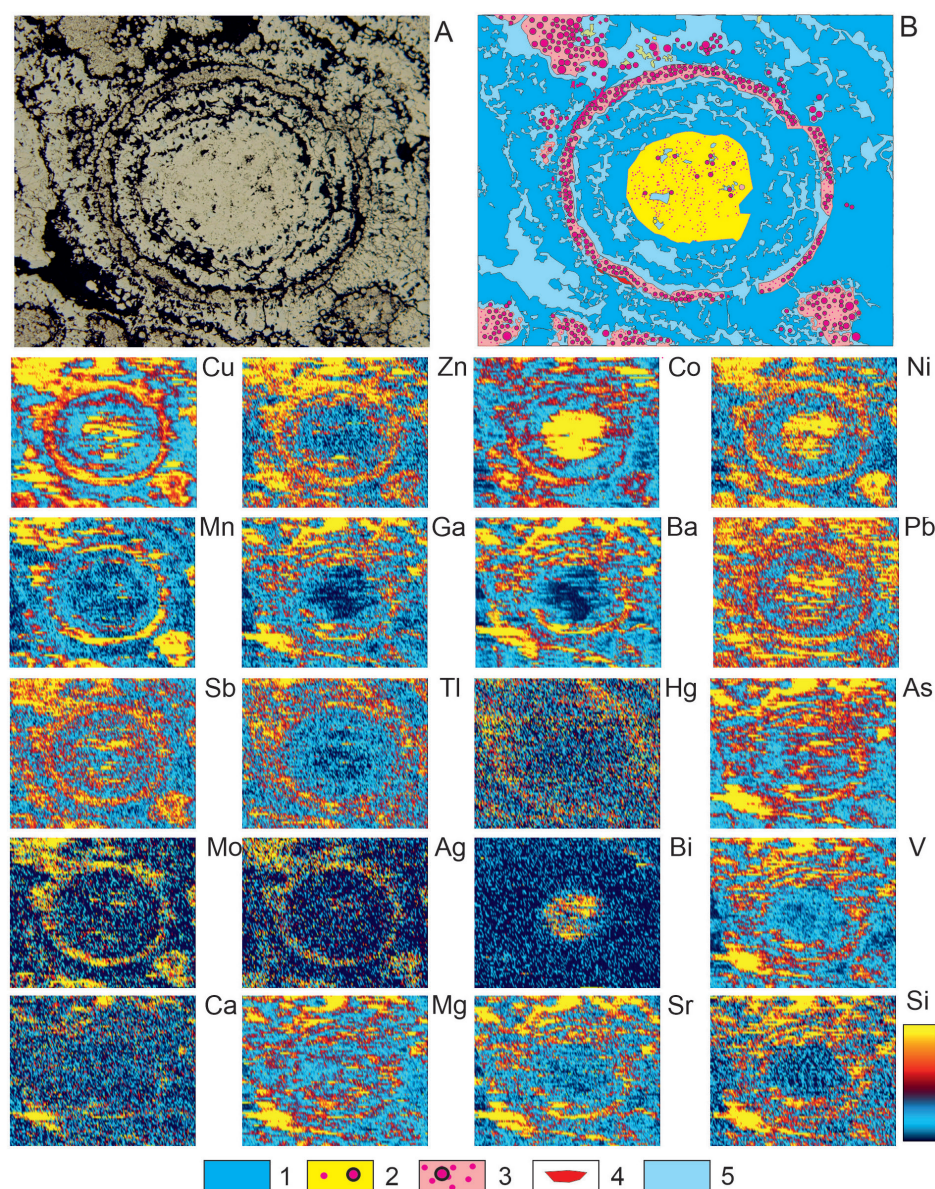


Рис. 8. Распределение концентраций химических элементов в поперечном срезе оруденелой гидротермальной биоморфозы по полихете (диаметр 1 мм).

1 – крупнозернистый пирит и марказит с реликтовым фрамбоидальным и мелкозернистым микропористым пиритом; 2 – мелкозернистый микропористый пирит; 3 – кварц и доломит; 4 – фрамбоидальный пирит; 5 – колломорфный пирит.

Fig. 8. Distribution of chemical element concentrations in cross-section of the mineralized hydrothermal biomorphosis after polychaete (diameter 1 mm).

1 – coarse-grained pyrite and marcasite with relict framboidal and fine-grained microporous pyrite; 2 – fine-grained microporous pyrite; 3 – quartz and dolomite; 4 – framboidal pyrite; 5 – colloform pyrite.

минералов, в том числе в зависимости от исходного состава рудокластов и от состава рудовмещающих формаций (Maslennikov et al., 2019). Эта зависимость проиллюстрирована на основе ЛА-ИСП-МС анализа халькопиритовых диагенитов (Масленников, 2025). Гораздо меньше ЛА-ИСП-МС данных по другим минеральным типам диагенитов.

Наибольшим распространением пользуются пиритовые диагениты, которые встречаются в разнообразных обстановках. При проведении прогнозно-поисковых работ важна диагностика колчеданосных горизонтов по составу пиритовых диагенитов. Пирит диагенитов в колчеданосных горизонтах представлен фрамбоидальными, кон-

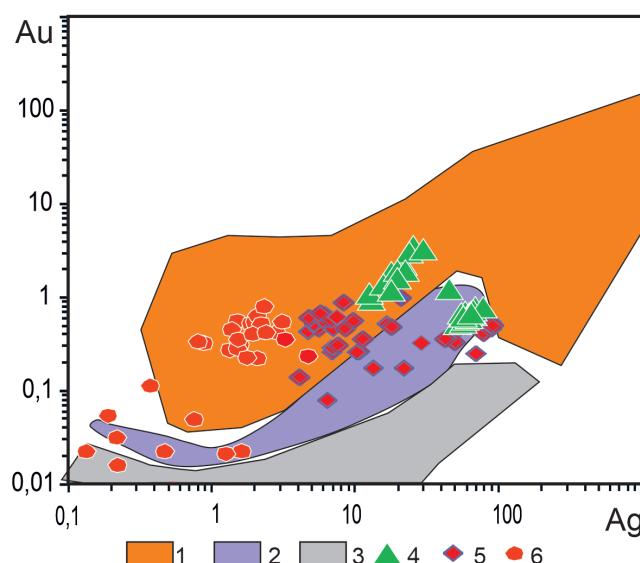


Рис. 9. Дискриминационная диаграмма Au-Ag с полями пирита из колчеданосных вулканогенно-осадочных горизонтов Урала (1), надрудных толщ колчеданосных регионов Урала (2), осадочных толщ внутриконтинентальных бассейнов (3), черных сланцев золоторудного месторождения Кумтор (4) и нефтяных сланцев баженовской свиты (5 – фрамбоиды, 6 – конкреции).

Fig. 9. Au-Ag discrimination diagram with fields of pyrite from massive sulfide volcanosedimentary horizons of the Urals (1), supra-ore strata of massive sulfide regions of the Urals (2), sedimentary strata of intracontinental basins (3), black shales of the Kumtor gold deposit (4) and oil shales of the Bazhenovskaya Formation (5 – framboids; 6 – nodules).

креционными и ангедральными разновидностями. Все они встречаются и в безрудных вулканогенно-осадочных и осадочных горизонтах. Оказалось, что в пирите окolorудных диагенитов, наряду с теллуридами Ag, нередко концентрируется самородное золото. Для диагностики рудной продуктивности наиболее очевидной оказалась диаграмма Au-Ag, на которой пиритовые диагениты, ассоциирующие с колчеданосными горизонтами, отличаются от диагенетического пирита безрудных, золоторудных и нефтегазоносных осадочных толщ повышенными содержаниями как Au, так и Ag. Для сравнения использованы анализы по пириту черносланцевых и и алевропесчаных отложений протерозоя Башкирского антиклинория и Карелии, юрских отложений Русского моря. Отдельно представлены поля распространения фигуративных точек фрамбоидального и конкреционного пирита нефтяных сланцев баженовской свиты, отличающихся высокой металлоносностью (Ivanov et al., 2020), а также фрамбоидального пирита золоторудного месторождения Кумтор (рис. 9). Оказалось, что индикаторные содержания Au и Ag в пирите, свидетельствующие о колчеданосности вулканогенно-осадочного горизонта составляют > 3 и > 100 г/т, соответственно.

Гематитовые и магнетитовые госсаниты

Гематитовые и магнетитовые госсаниты относятся к группе окисдно-железистых диагенитов, образовавшихся по окисгидроксидно-железистым продуктам субмаринного окисления сульфидных отложений. Чаще всего встречаются госсаниты, смешанные с известковистым и/или гиалокластогенным материалом, также испытавшим гальмиролиз (Maslennikov et al., 2012).

Госсаниты, так же как и сульфидные диагениты, обогащены разнообразными аутигенными редкими минералами, которые в большинстве случаев с трудом различаются под оптическим микроскопом или только частично угадываются при электронно-микроскопических исследованиях. Актуальным становится проблема приблизительной диагностики скрытых минералов, которая, с одной стороны, может быть решена на основе изучения экстремумов импульсов на ЛА-ИСП-МС трендах, а с другой – может быть реализована графическим образом на основе сравнения соотношений содержаний микроэлементов в гематите и магнетите с соотношениями в известных минералах. Последний прием рассмотрим на примере магнетит-гематитовых госсанитов Молодежного медноколчеданного месторождения, в которых методом ЛА-ИСП-

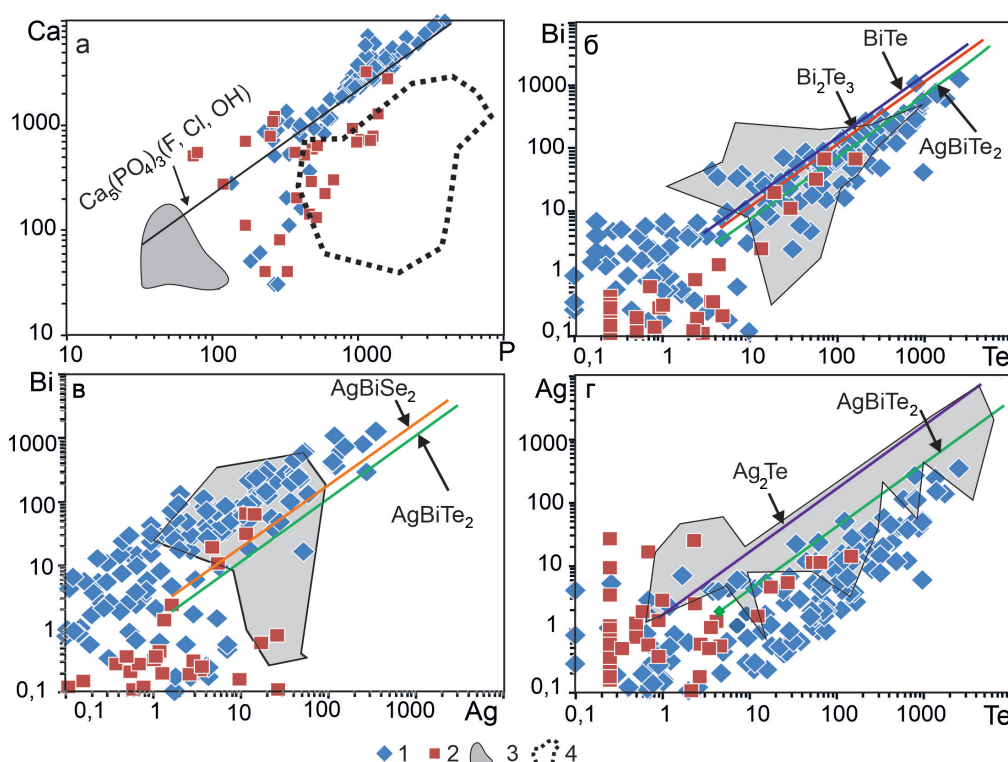


Рис. 10. Диаграммы Ca–P (а), Bi–Te (б), Bi–Ag (в) и Ag–Te (г) для определения скрытых минералов в гематите (2) и магнетите (3) госсанитов Молодежного медноколчеданного месторождения; 3 – пирит реликтовый; 4 – поле гетита госсанитов современных гидротермальных полей (Рейнбоу, Победа, Галапагосский центр) по (Maslennikov et al., 2023; Масленников и др., 2024б).

Fig. 10. Ca–P (a), Bi–Te (б), Bi–Ag (в) и Ag–Te (г) diagrams for the identification of hidden minerals in hematite (2) and magnetite (3) of gossanites from the Molodezhnoe massive sulfide deposit; 3 – relict pyrite; 4 – goethite from gossanites of modern hydrothermal fields (Rainbow, Pobeda, and Galapagos Center) (Maslennikov et al., 2023, 2024b).

МС подтвердились широкие вариации содержаний апатита и теллуридов Bi в псевдоморфозах гематита по сульфидным микрорудокластам.

На диаграмме рис. 10а большинство фигуративных точек совпадает со стехиометрическим составом апатита, который затем был обнаружен микрозондовым анализом в порах псевдоморфоз гематита по крупным рудокластам в ассоциации с кварцем и кальцитом. Смещение точек в сторону Ca свидетельствует в пользу примеси кальцита. Более проблематичным является объяснение некоторых точек, смещенных в сторону поля гетита современных госсанитов, связанных с гальмиролизом черных курильщиков. Очевидно гематит содержит реликты сорбированного фосфора.

В простом случае, когда присутствует единственный редкий минерал составы соотношения элементов, свойственные идеальным, обычно точно совпадают. Однако в случае определения разнообразных теллуридов графическая диагностика редких минералов усложняется. На рис. 10б большинство точек совпадает с линией волюнскита,

встречающегося на Молодежном месторождении. Однако максимальные отношения Bi/Te приближаются к составам теллуровисмутита и цумоита, что подтверждается определением этих минералов методом электронно-зондового анализа. Значительное смещение точек в сторону повышенных содержаний Te, вероятно, связано с присутствием других теллуридов и, возможно, самородного теллура, находки которого на этом месторождении пока неизвестны. Версия о широком распространении волюнскита и науманнита не подтверждается на примере диаграммы Bi–Ag (рис. 10в). Очевидно, в псевдоморфозах гематита по сульфидам доминируют минералы с высокими отношениями Bi/Ag (теллуровисмутит, цумоит). На диаграмме Ag–Te (рис. 10г) гессит ассоциирует только с реликтовым пиритом. Линия волюнскита имеет максимально близкое отношение Ag/Te по сравнению фигуративными точками гематита, смещение которых в сторону низких отношений Ag/Te свидетельствует о доминировании других теллуридов и, возможно, самородного теллура.

ОБСУЖДЕНИЕ

Новизна нашего подхода заключается в генетической привязке данных ЛА-ИСП-МС к рудным фациям и микрофациям разнообразных рудно-формационных типов колчеданных месторождений. Наиболее интересные результаты для оценки условий минералообразования получены при изучении минералогеохимической зональности гидротермальных труб курильщиков древних и современных колчеданных месторождений. Как показано на рис. 1 применительно к черным курильщикам оболочка трубы (зона А) по направлению во внутрь последовательно состоит из микрофаций колломорфного пирита (А1), дендритовидных агрегатов марказита или сфалерита и псевдоморфоз пирита по пирротину (А2), эвгедрального пирита (А3). В этом же направлении гидротермально-осадочное накопление сульфидов сменяется гидротермально-метасоматическим, увеличиваются температуры минералообразования. В колломорфном пирите концентрируются Au, Ag, Pb, Tl, Mn, V и U. В марказите сосредоточены Ag и As, в сфалерите – Ga, Ag, Cd и Sb. Псевдоморфозы пирита по пирротину обогащены Au. Эвгедральный пирит характеризуется повышенными содержаниями Co и Se. Крустификация внутренней стенки трубы (зона В) состоит из трех микрофаций. Микрофация В1 – мелкозернистый халькопирит, иногда решетчатые изокубанитоподобные продукты распада твердых растворов (ПТР) с включениями кристаллов эвгедрального пирита теллуридов, реже сульфотеллуридов и сульфосолей с галенитом и самородным золотом. Соответственно, халькопирит микрофации В1 обогащен Te, Se, Mo, Co, Ag, Au, Hg, Bi, As, In и Pb. Микрофация В2, представленная крупнозернистыми агрегатами ангедрального и субгедрального халькопирита, характеризуется максимальными содержаниями Se и In при минимальных содержаниях других элементов. Микрофация В3, сложенная субгедральными кристаллами халькопирита с реликтами ПТР, по концентрациям и спектру химических элементов соответствует микрофации В1. Канал трубы (Зона С) обычно заполнен сфалеритом в присутствии пирита, марказита. Сфалерит содержит микровключения галенита, теннатит-тетраэдрита и самородного золота и, соответственно, характеризуется повышенными содержаниями Ga, In, Sn, Hg, As, Pb, Au и Ag (Масленников и др., 2019). Контрастность такой зональности ослабевает применительно к серым, белым (светло-серым) и бесцветным аналогам па-

леокурильщиков. В целом, выявлена минералогеохимическая зональность, которая соответствует количественной минералогеохимической модели температурной эволюции гидротермальных труб (Третьяков, Масленников, 2017).

Опираясь на генетическую привязку к минеральным микрофациям, могут быть определены минералогеохимические ассоциации, отражающие температурные условия минералообразования: высокотемпературные в крустификационном халькопирите черных курильщиков (Se, Bi, Co, Te), а также низкотемпературные в колломорфном пирите (Mn, Tl, Pb, As) и т. п. (Масленникова, Масленников, 2007; Maslennikov et al., 2009; Revan et al., 2014; Meng et al., 2019; Масленников и др., 2019). Аналогичное поведение элементов впервые установлено на примере черного курильщика поля Брокен Спур (САН) (Butler, Nesbitt, 1999), месторождении Чаели-Кутлулар (Турция) (Revan et al., 2014) и на месторождениях Урала (Maslennikov et al., 2009, 2017), где халькопирит из внутренних зон содержит больше Se, чем из внешних, что также подтверждает модель температурно-контролируемого осаждения. Однако для полного понимания химического поведения халькопирита в колчеданных месторождениях необходимы дополнительные исследования.

Сочетание микрофациального анализа и метода ЛА-ИСП-МС показало свою эффективность для объяснения причин минералогеохимического разнообразия месторождений колчеданного семейства. Благодаря применению метода ЛА-ИСП-МС к настоящему времени установлена зависимость состава микрофации крустификационного халькопирита курильщиков от состава рудовмещающих формаций: курильщики, ассоциирующие с ультрамафитами, отличаются повышенными содержаниями Se, Sn, Co, Ni, Au и U; базальтами – высокими концентрациями Co, Se и низкими Bi и Pb; риолит-базальтовыми комплексами – высокими содержаниями Te и Bi, иногда Co и умеренными Se; базальт-риолитовыми комплексами – повышенными As, Sb, Mo, Pb, Bi, иногда Ag, W и низкими концентрациями Co. Содержания Se и Co в халькопирите труб постепенно убывают, а Ba, Bi, Pb, Ag, Sb, Mo и W – возрастают по мере увеличения в рудовмещающих комплексах относительного количества кислых вулканитов (Масленников и др., 2019). Этот вывод подтверждается публикациями других исследователей, которые подтвердили зависимость состава сульфидов от состава от состава

рудовмещающих формаций. Сульфиды колчеданных месторождений, залегающие среди базальтов, обогащены Cu, Fe, Co, Se и Ni, а сульфиды колчеданных месторождений, формирующиеся в задуговых и вулканических дуговых условиях обогащены Pb, As, Sb и Ag.

Возможность разделения колчеданных месторождений по широкому спектру элементов-примесей в халькопирите доказана статистическими методами, такими как метод частичных наименьших квадратов (PLS-DA) (Carabello et al., 2023). Однако более убедительными для решения этой остаются двойные диаграммы элементов, имеющие более менее ясное генетическое значение. Повышенные содержания Se достигаются при температуре 350 °C (Auclair et al., 1987; Butler, Nesbitt, 1999). В противоположность этому, халькопирит, обедненный Se, образуется при средних и низких температурах (Rouxel et al., 2004). Теллур в халькопирите – индикатор средних температур и высокой гидротермальной окисленности флюидов (Jaireth, 1991), характерной для относительно зрелых островодужных гидротермальных систем (Grichuk, 2012). На основе ЛА-ИСП-МС данных показано, что состав курильщиков зависит от зрелости гидротермальных систем: палеокурильщики незрелых систем обогащены Co, зрелых – Bi, Pb, Ba и Tl, что отражает переход от стадии разложения фемических минералов к стадии разложения полевых шпатов (Масленников, 2012; Масленников и др., 2019), что также доказывается результатами физико-химического моделирования (Третьяков, 2015) и согласуется с экспериментальными данными (Пуртов и др., 2002).

По данным ЛА-ИСП-МС геохимическая специализация изменяется также в температурном ряду палеогидротермальных труб от черных и серых к белым и бесцветным аналогам современных курильщиков. В этом же ряду уменьшаются и сфалерите содержания изоморфных Se и In халькопирите, Co – в сфалерите и пирите, в пирите нарастает количество элементов средне- (As, Ga, Sb, Ag, Au) и низкотемпературной (Mn, Ba, Tl, Ni) ассоциаций, при росте отношение Ni/Co. Характерная черта халькопирита серых палеокурильщиков – высокие содержания Te в виде теллуридов при умеренных содержаниях Se. В конце ряда теллуриды Fe, Co и Bi исчезают, за исключением гессита в сростании с самородным золотом, появляются многочисленные сульфосоли и галенит. Предполагается, что в этом же ряду возрастает окисленность ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$) гидротермальных флюидов. Самым крайним чле-

ном рудно-фациального ряда являются гидротермально-биогенные пиритовые фации (диффузеры и диффузерные линзы), содержащие незначительное количество халькопирита и сфалерита. Для них характерны минимальные содержания большинства микроэлементов, в том числе и токсичных.

Пирит гидротермальных биоморфоз формировался в низкотемпературных условиях диффузного поступления гидротермальных флюидов. В колломорфных, слоистых и фрамбоидальных пиритовых оболочках трубок полихет, в основном, концентрировались элементы гидрогенной (U, V, W, Mo) ассоциации, которые могли осаждаться из морской воды в результате сорбции на органическом веществе или вследствие частичного окисления поверхностей первичного грейгита и пирита (Buttler, Nesbitt, 1999). Примечательно, что низкое содержание высокотоксичных элементов, таких как Tl и As, указывает на благоприятные условия окружающей среды для существования пригидротермальной фауны (Масленников и др., 2016).

В халькопиритовых диагенитах месторождений ультрамафит-мафитовой ассоциации очень много диагенетической Co-Ni минерализации (Melekestseva et al., 2023). Редкие минералы наиболее разнообразны в халькопиритовых диагенитах месторождений риолит-базальтовой ассоциации (уральский тип): разнообразные теллуриды, селениды, самородное золото, сложные сульфиды Ag, Sn, Cu, Ge, Re и V (Аюпова и др., 2017; Maslennikov et al., 2019). Сульфидные диагениты месторождений базальт-андезит-дацитовый формации гораздо беднее по содержаниям большинства редких минералов, за исключением галенита, теннатит-тетраэдрита, самородного золота и серебра. Для баритовых диагенитов характерны сульфосоли Ag, Cu и Pb (Maslennikov et al., 2019). Минеральные микровключения во многом определяют геохимическую специализацию и повышенные содержания элементов колчеданной ассоциации в диагенитах колчеданноносных вулканогенно-осадочных горизонтах. Растворение мелких рудокластов приводит к повышению концентраций химических элементов в иловых растворах, что в конечном итоге может завершаться концентрированием новообразованных редких минералов (Аюпова и др., 2017; Целуйко и др., 2019; Melekestseva et al., 2023). Галлий, например, концентрируется как в сфалерите, так и составе поздних аутигенных алюмосиликатов (Сафина и др., 2018).

К настоящему времени стало ясно, что халькопирит является не только индикатором обстановок колчеданообразования, но и может выполнять роль индикаторного минерала при геологоразведочных работах (Carabello et al., 2023). Методом ЛА-ИСП-МС нами определены концентрации химических элементов в диагенетическом (субмаринно-гипергенная субфация) халькопирите применительно к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений Южного Урала, среди которых выделены: 1) ультрамафитовый (Дергамыш); 2) базальтовый (Летнее); 3) риолит-базальтовый с тремя подтипами (У1 – Юбилейное, У2 – Яман-Касы, У3 – Молодежное) и 4) базальт-андезит-дацитовый (Александринское, Балта-Тай). Установлено, что в данном рудно-формационном ряду колчеданных месторождений в диагенетическом халькопирите, также как в гиротермальном халькопирите убывают содержания Se, Co и Sn при возрастании содержаний As, Ba и Ag. Однако максимальными медианными содержаниями Te, Bi, Au, иногда Sn, характеризуется халькопирит рудных диагенитов месторождений уральского типа. При этом наиболее разнообразным по аксессуарным минералам и богатым элементами-примесями является халькопирит рудных диагенитов, образовавшихся по продуктам разрушения черных курильщиков (месторождения Дергамыш и Молодежное, Сафьяновское на Урале) (Масленников, 2025).

Все вышесказанное касается и окисдно-железистых диагенитов (гальмиролититов), повышенные содержания элементов колчеданной ассоциации в которых могут быть использованы при прогнозно-поисковых работах. Метод ЛА-ИСП-МС позволяет не только сравнить типохимизм магнетита и гематита колчеданосных и безрудных горизонтов, но и сделать предположения о минеральном составе микровключений индикаторных минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией стала наиболее мощным методом микроэлементного анализа сульфидных микрофаций. В отличие от электронно-микроскопического анализа этот метод имеет большую чувствительность, что позволяет получить значимые содержания элементов-примесей в минералах. Одновременная количественная оценка концентраций основных и ультрамикроэлементов от Li до U путем контролируемой абляции минералов и их

агрегатов, а также успешное использование в значительной степени независимых от матрицы протоколов внешней калибровки являются уникальными особенностями этого метода.

В работе нами проанализированы возможности и ограничения применения ЛА-ИСП-МС при изучении минералогии сульфидных фаций и микрофаций колчеданных месторождений. Например, установлено, что сравнительный анализ полей содержаний микроэлементов в одноименных сульфидах в большинстве случаев рекомендуется проводить в логарифмическом масштабе на дискриминационных диаграммах, учитывая логнормальный или более сложные законы распределения. Это позволит исключить из интерпретаций неизбежные погрешности анализа и всевозможные избыточные природные вариации. На примерах изучения минералого-геохимической зональности труб курильщиков, оруденелых биоморфоз методами точечного ЛА-ИСП-МС анализа и ЛА-ИСП-МС микрокартирования оценены условия формирования минералого-геохимических ассоциаций в сульфидах применительно к различным рудно-формационным типам колчеданных месторождений.

Метод имеет возможности не только определения содержаний элементов-примесей, но и позволяет выявить минеральные микровключения на основе анализа формы трендов импульсов. Соотношения содержаний элементов на диаграммах в сравнении с стехиометрическими составами известных минералов позволяют в первом приближении судить о минералах, скрытых на микро- и наноуровне. Графический метод диагностики микровключений апатита и теллуридов проиллюстрирован на основе анализа диаграмм Ca–P, Te–Bi, Bi–Ag и Ag–Te. Типохимизм пирита, гематита и магнетита, встречающихся в диагенитах колчеданосных горизонтов в сравнении с одноименными минералами безрудных горизонтов дает возможность разработать новые прогнозно-поисковые критерии поисков колчеданных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

Артемьев Д.А., Масленников В.В., Филиппова К.А. (2017) Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией в минералого-геохимических исследованиях Института минералогии УрО РАН. *Металлогения древних и современных океанов-2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений*. Миасс, Институт минералогии УрО РАН, 201–206.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В. (2018) Псевдоморфозы гематита по рудокластам в госсанитах Молодёжного медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал). *Минералогия*, 4, 11–21.

Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Артемьев Д.А., Блинов И.А. (2019) Минералого-геохимические особенности конкреций пирита из сульфидных турбидитов Талганского медно-цинково-колчеданного месторождения (Южный Урал). *Литология и полезные ископаемые*, 6, 518–539. <https://doi.org/10.31857/S0024-497X20196518-539>

Аюпова Н.Р., Масленников В.В., Котляров В.А., Масленникова С.П., Данюшевский Л.В., Ларж Р. (2017) Минералы селена и индия в зоне субмаринного гипергенеза колчеданной залежи Молодёжного медно-цинково-колчеданного месторождения, Южный Урал. *Доклады Академии наук*, 473 (2), 190–194.

Аюпова Н.Р., Сафина Н.П., Масленников В.В., Богданов Ю.А., Масленникова С.П. (2008) Элементы-примеси в продуктах полного окисления сульфидов в современных и древних металлоносных отложениях / *Уральский минералогический сборник № 15*, Миасс-Екатеринбург, УрО РАН, 90–99.

Викентьев И.В. (2023) Критическое и стратегическое минеральное сырье в Российской Федерации. *Геология рудных месторождений*, 65(5), 463–475. <https://doi.org/10.31857/S0016777023050106>

Масленников В.В. (2012) Морфогенетические типы колчеданных залежей как отражение режима вулканизма. *Литосфера*, 5, 96–113.

Масленников В.В. (2025) Типохимизм халькопирита рудных диагенитов колчеданных месторождений Южного Урала. *Геологический вестник*, 1, 17–36. <https://doi.org/10.31084/2619-0087/2025-1-2>

Масленников В.В., Зайков В.В. (2006) Метод рудно-фациального анализа в геологии колчеданных месторождений. Миасс, ЮУрГУ, 223 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Артемьев Д.А., Целуйко А.С. (2017) Микротопохимия марказит-пиритовой конкреции в иллит-гематитовых госсанитах медно-цинково-колчеданного месторождения Лаханос (Понтиды, Турция) по данным ЛА-ИСП-МС. *Минералогия*, 3, 48–70.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков Ю.Д. (2014) Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Екатеринбург, РИО УрО РАН, 340 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Целуйко А.С. (2016) Гидротермальные биоморфозы колчеданных месторождений: микротекстуры, микроэлементы и критерии обнаружения. Екатеринбург, РИО УрО РАН, 388 с.

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Целуйко А.С., Сафина Н.П., Артемьев Д.А., Ятимов У.А., Брюхов С.И., Хворов П.В., Рассомахин М.А. (2024а) Типохимизм маг-

нетита колчеданных и железорудных месторождений Урала (по данным ЛА-ИСП-МС). *Минералогия*, 10(4), 8–40. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2024-10-4-1>

Масленников В.В., Леин А.Ю., Аюпова Н.Р., Целуйко А.С., Артемьев Д.С., Котляров В.А. (2024б) Морфогенетические разновидности оксигидроксидов железа в мерцающих курильщиках-диффузерах на гидротермальном поле Рейнбоу (36°13' с.ш., 33°54' з.д., Срединно-Атлантический хребет): данные ЛА-ИСП-МС для развития теории гальмиролиза. *Литосфера*, 24(5), 864–885. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-864-885>

Масленников В.В., Масленникова С.П., Леин А.Ю. (2019) Минералогия и геохимия древних и современных черных курильщиков (сравнительный анализ). М., РАН, 832 с.

Масленникова С.П., Масленников В.В. (2007) Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург-Миасс, ИМин УрО РАН, 312 с.

Мелекесцева И.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П. (2020) Элементы-примеси в сульфидах Дергамышского кобальт-медноколчеданного месторождения, Южный Урал: форма нахождения и источники вещества. *Литосфера*, 20(4), 499–516. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516>

Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С., Габлина И.Ф., Черкашев Г.А., Степанова Т.В., Жирнов Е.А. (2002) Изокубанит из гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет, 36°14' с.ш.). *Записки Российского минералогического общества*, 131(3), 61–70.

Пуртов В.К., Анфилов В.Н., Егорова Л.Г. (2002) Взаимодействие базальта с хлоридными растворами и механизм образования кислых вулканитов. *Геохимия*, 10, 1084–1096.

Сафина Н.П., Аюпова Н.Р., Белогуб Е.В., Масленников В.В., Блинов И.А., Жуков И.Г., Артемьев Д.А. (2018) Первая находка Ga-содержащих минералов в рудах колчеданных месторождений Урала. *Доклады Академии наук*, 480 (4), 461–465. <https://doi.org/10.7868/S0869565218160168>

Смирнов В.И. (1981) Корреляционный метод в парагенетическом анализе. М., Недра, 174 с.

Третьяков Г.А. (2015) Минеральные ассоциации и поведение рудообразующих элементов при взаимодействии пород с морской водой в гидротермальных условиях. *Литосфера*, 15 (2), 142–147.

Третьяков Г.А., Масленников В.В. (2017) Сопоставление минеральных ассоциаций в курильщиках разных типов по данным парагенетического анализа и физико-химического моделирования. *Минералогия*, 3(1), 71–81.

Целуйко А.С., Масленников В.В., Артемьев Д.А. (2018) Микротопохимия конкреций пирита в кремнистых алевропелитах Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным LA-ICP-MS. *Литосфера*, 18(4), 621–641. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-4-621-641>

- Целуйко А.С., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Артемьев Д.А., Блинов И.А. (2020) Минералого-геохимические особенности халькопирита руд Юбилейного медноколчеданного месторождения (Южный Урал) по данным ЛА-ИСП-МС. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 331 (6), 152–168. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/6/2685>
- Целуйко А.С., Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Данюшевский Л.В. (2019) Теллуридная минерализация в обломочных рудах медноколчеданного месторождения Юбилейное (Южный Урал). *Геология рудных месторождений*, 61(2), 40–71. <https://doi.org/10.31857/S0016-777061239-71>
- Auclair M., Fouquet Y., Bohn M. (1987) Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13° North, East Pacific Rise. *The Canadian Mineralogist*, 25, 577–587.
- Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Safina N.P., Melekestseva I.Yu., Blinov I.A., Tseluyko A.S. (2023) Diagenetic behavior of rare-earth elements: an example of layered sulfide ores of the Novy Shemur volcanogenic massive sulfide deposit, North Urals, Russia. *International Journal of Earth Sciences*, 112(6), 1747–1770. <https://doi.org/10.1007/s00531-023-02324-3>
- Ayupova N.R., Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: examples from the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileyное massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sedimentary Geology*, 367, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.02.009>
- Belousov I., Large R.R., Meffre S., Danyushevsky L.V., Steadman J., Beardmore T. (2016) Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. *Ore Geology Reviews*, 79, 474–499. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.04.020>
- Berkenbosch H.A., de Ronde C.E.J., Gemmel J.B., McNeil A.W., Goemann K. (2012) Mineralogy and formation of black smoker chimneys from Brothers submarine volcano, Kermadec Arc. *Economic Geology*, 107, 1613–1633. <https://doi.org/10.2113/econgeo.107.8.1613>
- Bogdanov Y.A., Lein A.Y., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanov A.A. (2008) Mineralogical-geochemical features of sulfide ores from the Broken Spur hydrothermal field. *Oceanology*, 48, 679–700. <https://doi.org/10.1134/S000143700805007X>
- Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 335–345. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00038-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00038-2)
- Carabello E., Beaudoin G., Dare S., Genna D., Petersen S., Relvas J.M.R.S., Piercey S.J. (2023) Trace element composition of chalcopyrite from volcanogenic massive sulfide deposits: Variation and implications for provenance recognition. *Economic Geology*, 118(8), 1923–1958. <https://doi.org/10.5382/econgeo.5020>
- Danyushevsky L.V., Robinson P., Gilbert S., et al. (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11, 51–60. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244>
- Fallon E.K., Erisman M., Petersen S., Brooker R.A., Scott T.B. (2019) Geological, mineralogical and textural impacts on the distribution of environmentally toxic trace elements in seafloor massive sulfide occurrences. *Minerals*, 9(3), 162. <https://doi.org/10.3390/min9030162>
- Genna D., Gaboury D. (2019) Use of semi-volatile metals as a new vectoring tool for VMS exploration: Example from the Zn-rich McLeod deposit, Abitibi, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 207, 106358. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2019.106358>
- Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of ore-forming processes in a submarine island-arc hydrothermal system. *Geochemistry International*, 50(13), 1069–1100. <https://doi.org/10.1134/S0016702912130046>
- Houghton J.L., Shanks W.C., Seyfried W.E. Jr. (2004) Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2863–2873. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.023>
- Huston D.L., Bastrakov E. (2024) Germanium, indium, gallium and cadmium in zinc ores: a mineral system approach. *Australian Journal of Earth Sciences*, 71(8), 1125–1155. <https://doi.org/10.1080/08120099.2024.2423772>
- Ivanov K.S., Maslennikov V.V., Artemyev A.A., Tseluyko A.S. (2020) Highly metalliferous potential of framboidal and nodular pyrite varieties from the oil-bearing Jurassic Bazhenov Formation, Western Siberia. *Minerals*, 10, 449. <https://doi.org/10.3390/min10050449>
- Jaireth S. (1991) Hydrothermal geochemistry of Te, Ag₂Te and AuTe₂ in epithermal precious metal deposits. *EGRU Contribution*, 37, 1–21.
- Keith M., Häckel F., Haase K.M., Schwarz-Schampera U., Klemd R. (2016) Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents. *Ore Geology Reviews*, 72, 728–745. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.012>
- Large R.R., Danyushevsky L.V., Hollit C., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Thomas H., Foster J., Maslennikov V.V., Emsbo P., Singh B. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5), 635–668. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.5.635>
- Lein A.Y., Bogdanov Y.A., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanova N.V., Maslennikova S.P., Ulyanov A.A.

(2010) Sulfide minerals in the Menez Gwen nonmetallic hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). *Lithology and Mineral Resources*, 45, 305–323. <https://doi.org/10.1134/S0024490210040012>

Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. (2016) Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, 1, 79–118. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.04.002>

Longerich H.P., Jackson S.E., Gunte D. (1996) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 899–904. <https://doi.org/10.1039/JA9961100899>

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Herrington R.J., Danyushevsky L.V., Large R.R. (2012) Ferruginous and manganiferous haloes around massive sulphide deposits of the Urals. *Ore Geology Reviews*, 47, 5–41. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.03.008>

Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, 9(3), 150. <https://doi.org/10.3390/min9030150>

Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Artemyev D.A., Firstova A.V., Large R.R., Tseluyko A.S., Kotlyarov V.A. (2020) Pyrite varieties at Pobeda hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 17°07'–17°08' N: LA-ICP-MS data deciphering. *Minerals*, 10, 622. <https://doi.org/10.3390/min10070622>

Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Firstova A.V., Ayupova N.R., Beltenev V.E., Melekestseva I.Yu., Artemyev D.A., Tseluyko A.S., Blinov I.A. (2023) Trace element assemblages of pseudomorphic iron oxyhydroxides of the Pobeda-1 hydrothermal field, 17°08.7' N, Mid-Atlantic Ridge: The development of a halmyrolysis model from LA-ICP-MS data. *Minerals*, 13(1), 4. <https://doi.org/10.3390/min13010004>

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Lein A.Y., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012>

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Economic Geology*, 104, 1111–1141. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1111>

Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Ayupova N.R., Artemyev D.A. (2025) Mineral and trace element zoning of magnetite–hematite ooids of the Rudnogorskoe iron-oxide deposit at the Tunguska Basin, East Siberia: The

development of a sedimentary accretion and halmyrolysis–diagenesis model. *Mineralium Deposita*, 61(2), 405–432. <https://doi.org/10.1007/s00126-025-01394-4>

Maslennikova A.V., Artemyev D.A., Shtenberg M.V., Filippova K.A., Udachin V.N. (2020) Express multi-element determination in lake sediments by laser ablation mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 18(8), 411–423. <https://doi.org/10.1002/lom3.10372>

Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L.V., Large R.R., et al. (2017) Gold- and silver-rich massive sulphides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? *Economic Geology*, 112, 741–773. <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.741>

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Safina N.P., Nimis P., Maslennikova S.P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Danyushevsky L.V., Large R.R., Artemyev D.A., Kotlyarov V.A., Toffolo L. (2018) Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Authigenic mineral formation and trace element pattern. *Minerals*, 8, 321. <https://doi.org/10.3390/min8080321>

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A. (2023) Diagenesis of clastic ores of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit, South Urals: Mineralogical and geochemical data and thermodynamic modeling. *Geology of Ore Deposits*, 64(2), 205–222. <https://doi.org/10.1134/S1075701522100051>

Meng X., Li X., Chu F., Zhu J., Lei J., Li Z., Wang H., Chen L., Zhu Z. (2019) Trace element and sulfur isotope compositions of pyrite across the mineralization zones of a sulfide chimney from the East Pacific Rise (1–2°S). *Geological Magazine*, 156 (6), 989–1002. <https://doi.org/10.1017/S0016756818000316>

Pettke T., Oberli F., Audétat A., Guillong M., Simon A.C., Hanley J.J., Klemm L.M. (2012) Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 44, 10–38. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.11.001>

Pickhardt C., Becker J., Dietze H.J. (2000) A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 173–181. <https://doi.org/10.1007/s002160000485>

Revan M.K., Genç Y., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2014) Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 62, 129–149. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.006>

Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field,

Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2295–2311. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.029>

Safina N.P., Melekestseva I.Y., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2020) Authigenesis at the Urals massive sulfide deposits: Insight from pyrite nodules hosted in ore diagenites. *Minerals*, 10(2), 193. <https://doi.org/10.3390/min10020193>

Sylvester P. (2001) Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences. Principles and Applications. Ottawa. Mineralogical Association of Canada. 243 p.

Steadman J.A., Large R.R., Meffre S., Olin P., Ivan A., Belousov I.A., Huston D. (2026) Trace element profiles in pyrite from VHMS Zn-Cu-Pb-Au-Ag deposits, with a special focus on gold deportment: An LA-ICP-MS imaging perspective. *Minerals*, 16(5), 503. <https://doi.org/10.3390/min16050503>

Wohlgemuth-Ueberwasser C.C., Viljoen F., Petersen S., Vorster C. (2015) Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in situ LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159, 16–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.020>

Zhao H., Shao Y., Zhang Y., Cao G., Zhao L. (2023) Big data mining on trace element geochemistry of sphalerite. *Journal of Geochemical Exploration*, 252, 107254. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107254>

REFERENCES

Artemyev D.A., Maslennikov V.V., Filippova K.A. (2017) Inductively coupled plasma-laser ablation mass spectrometry in mineralogical and geochemical studies at the Institute of Mineralogy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. *Metallogeny of Ancient and Modern Oceans-2017. Differentiation and Causes of Diversity of Ore Deposits*. Miass, Institute of Mineralogy UrO RAN, 201–206. (in Russian)

Auclair M., Fouquet Y., Bohn M. (1987) Distribution of selenium in high-temperature hydrothermal sulfide deposits at 13° North, East Pacific Rise. *The Canadian Mineralogist*, 25, 577–587.

Ayupova N.R., Maslennikov V.V. (2018) Hematite pseudomorphs after ore clasts in gossanites of the Molodezhnoye copper-zinc massive sulfide deposit (Southern Urals). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 4, 11–21. (in Russian)

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2019) Mineralogical and geochemical features of pyrite nodules from sulfide turbidites of the Talgan copper-zinc massive sulfide deposit (Southern Urals). *Lithology and Mineral Resources*, 54 (6), 447–464. <https://doi.org/10.1134/S0024490219060026>

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Kotlyarov V.A., Maslennikova S.P., Danyushevsky L.V., Large R.R. (2017) Selenium and indium minerals in the submarine hypergenesis zone of the massive sulfide body of the Molodezhnoye

copper-zinc massive sulfide deposit, Southern Urals. *Doklady Earth Sciences*, 473, 318–322. <https://doi.org/10.1134/S1028334X17030114>

Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Safina N.P., Melekestseva I.Yu., Blinov I.A., Tseluyko A.S. (2023) Diagenetic behavior of rare-earth elements: An example of layered sulfide ores of the Novy Shemur volcanogenic massive sulfide deposit, North Urals, Russia. *International Journal of Earth Sciences*, 112(6), 1747–1770. <https://doi.org/10.1007/s00531-023-02324-3>

Ayupova N.R., Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Blinov I.A., Beltenev V.E. (2018) Uranium accumulation in modern and ancient Fe-oxide sediments: Examples from the Ashadze-2 hydrothermal sulfide field (Mid-Atlantic Ridge) and Yubileynoe massive sulfide deposit (South Urals, Russia). *Sedimentary Geology*, 367, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2018.02.009>

Ayupova N.R., Safina N.P., Maslennikov V.V., Bogdanov Yu.A., Maslennikova S.P. (2008) Trace elements in products of complete sulfide oxidation in modern and ancient metalliferous sediments. *Uralian Mineralogical Collection № 15*. Miass-Yekaterinburg, UrO RAN, 90–99. (in Russian)

Belousov I., Large R.R., Meffre S., Danyushevsky L.V., Steadman J.A., Beardsmore T.J. (2016) Pyrite compositions from VHMS and orogenic Au deposits in the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for gold and copper exploration. *Ore Geology Reviews*, 79, 474–499. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.04.020>

Berkenbosch H.A., de Ronde C.E.J., Gemmel J.B., McNeil A.W., Goemann K. (2012) Mineralogy and formation of black smoker chimneys from Brothers submarine volcano, Kermadec Arc. *Economic Geology*, 107, 1613–1633. <https://doi.org/10.2113/econgeo.107.8.1613>

Bogdanov Y.A., Lein A.Y., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanov A.A. (2008) Mineralogical-geochemical features of sulfide ores from the Broken Spur hydrothermal field. *Oceanology*, 48, 679–700. <https://doi.org/10.1134/S000143700805007X>

Butler I.B., Nesbitt R.W. (1999) Trace element distributions in the chalcopyrite wall of a black smoker chimney: Insights from laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Earth and Planetary Science Letters*, 167, 335–345. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00038-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00038-2)

Carabello E., Beaudoin G., Dare S., Genna D., Petersen S., Relvas J.M.R.S., Piercey S.J. (2023) Trace element composition of chalcopyrite from volcanogenic massive sulfide deposits: Variation and implications for provenance recognition. *Economic Geology*, 118(8), 1923–1958. <https://doi.org/10.5382/econgeo.5020>

Danyushevsky L.V., Robinson P., Gilbert S., et al. (2011) Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11, 51–60. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244>

- Fallon E.K., Erisman M., Petersen S., Brooker R.A., Scott T.B. (2019) Geological, mineralogical and textural impacts on the distribution of environmentally toxic trace elements in seafloor massive sulfide occurrences. *Minerals*, 9(3), 162. <https://doi.org/10.3390/min9030162>
- Genna D., Gaboury D. (2019) Use of semi-volatile metals as a new vectoring tool for VMS exploration: Example from the Zn-rich McLeod deposit, Abitibi, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 207, 106358. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106358>
- Grichuk D.V. (2012) Thermodynamic model of ore-forming processes in a submarine island-arc hydrothermal system. *Geochemistry International*, 50 (13), 1069–1100. <https://doi.org/10.1134/S0016702912130046>
- Houghton J.L., Shanks W.C., Seyfried W.E. Jr. (2004) Massive sulfide deposition and trace element remobilization in the Middle Valley sediment-hosted hydrothermal system, northern Juan de Fuca Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2863–2873. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.023>
- Huston D.L., Bastrakov E. (2024) Germanium, indium, gallium and cadmium in zinc ores: a mineral system approach. *Australian Journal of Earth Sciences*, 71(8), 1125–1155. <https://doi.org/10.1080/08120099.2024.24237722>
- Ivanov K.S., Maslennikov V.V., Artemyev A.A., Tseluyko A.S. (2020) Highly metalliferous potential of framboidal and nodular pyrite varieties from the oil-bearing Jurassic Bazhenov Formation, Western Siberia. *Minerals*, 10, 449. <https://doi.org/10.3390/min10050449>
- Jaireth S. (1991) Hydrothermal geochemistry of Te, Ag₂Te and AuTe₂ in epithermal precious metal deposits. *EGRU Contribution*, 37, 1–21.
- Keith M., Häckel F., Haase K.M., Schwarz-Schampera U., Klemd R. (2016) Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents. *Ore Geology Reviews*, 72, 728–745. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.012>
- Large R.R., Danyushevsky L.V., Hollit C., Mefre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Thomas H., Foster J., Maslennikov V.V., Emsbo P., Singh B. (2009) Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5), 635–668. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.5.635>
- Lein A.Y., Bogdanov Y.A., Maslennikov V.V., Syaoli Li, Ulyanova N.V., Maslennikova S.P., Ulyanov A.A. (2010) Sulfide minerals in the Menez Gwen nonmetallic hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). *Lithology and Mineral Resources*, 45, 305–323. <https://doi.org/10.1134/S0024490210040012>
- Lin J., Liu Y., Yang Y., Hu Z. (2016) Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, 1, 79–118. <https://doi.org/10.1016/j.sesci.2016.04.002>
- Longerich H.P., Jackson S.E., Gunte D. (1996) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 899–904. <https://doi.org/10.1039/JA9961100899>
- Maslennikov V.V. (2012) Morphogenetic types of massive sulfide deposits as a reflection of the volcanic regime. *Litosfera (Lithosphere Russian)*, 5, 96–113. (in Russian)
- Maslennikov V.V. (2025) Typochemistry of chalcopyrite from ore diagenites of massive sulfide deposits of the Southern Urals. *Geologicheskii vestnik (Geological Bulletin)*, 1, 17–36. (in Russian)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Artemyev D.A., Tseluyko A.S. (2017) Microtopochemistry of marcasite-pyrite concretions in illite-hematite gossanites of the Lahanos copper-zinc massive sulfide deposit (Pontides, Turkey) based on LA-ICP-MS data. *Mineralogiya (Mineralogy)*, 3, 48–70. (in Russian)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tretyakov G.A., Melekestseva I.Yu., Safina N.P., Belogub E.V., Large R.R., Danyushevsky L.V., Tseluyko A.S., Gladkov Yu.D. (2014) Toxic elements in massive sulfide-forming systems. Yekaterinburg, RIO UrO RAN, 340 p. (in Russian)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Tseluyko A.S. (2016) Hydrothermal biomorphoses of massive sulfide deposits: Microtextures, trace elements, and detection criteria. Yekaterinburg, RIO UrO RAN, 388 p. (in Russian)
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Safina N.P., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Yu., Large R.R., Herrington R.J., Kotlyarov V.A., Blinov I.A., Maslennikova S.P., Tessalina S.G. (2019) Mineralogical features of ore diagenites in the Urals massive sulfide deposits, Russia. *Minerals*, 9(3), 150. <https://doi.org/10.3390/min9030150>
- Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Tseluyko A.S., Safina N.P., Artemyev D.A., Yatimov U.A., Bryukhov S.I., Khvorov P.V., Rassomakhin M.A. (2024a) Typochemistry of magnetite from massive sulfide and iron deposits of the Urals (based on LA-ICP-MS data). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 10 (4), 8–40. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2024-10-4-1>
- Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Artemyev D.A., Firstova A.V., Large R.R., Tseluyko A.S., Kotlyarov V.A. (2020) Pyrite varieties at the Pobeda hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge (17°07'–17°08' N): LA-ICP-MS data deciphering. *Minerals*, 10, 622. <https://doi.org/10.3390/min10070622>
- Maslennikov V.V., Cherkashov G.A., Firstova A.V., Ayupova N.R., Beltenev V.E., Melekestseva I.Yu., Artemyev D.A., Tseluyko A.S., Blinov I.A. (2023) Trace element assemblages of pseudomorphic iron oxyhydroxides of the Pobeda-1 hydrothermal field, 17°08.7' N, Mid-Atlantic Ridge: The development of a halmyrolysis model from LA-ICP-MS data. *Minerals*, 13(1), 4. <https://doi.org/10.3390/min13010004>
- Maslennikov V.V., Lein A.Yu., Ayupova N.R., Tseluyko A.S., Artemyev D.S., Kotlyarov V.A. (2024b)

Morphogenetic varieties of iron oxyhydroxides in shimmering diffuser smokers from the Rainbow hydrothermal field (36°13' N, 33°54' W, Mid-Atlantic Ridge): LA-ICP-MS data for the development of the halmyrolysis theory. *Litosfera (Lithosphere Russian)*, 24(5), 864–885. (in Russian) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2024-24-5-864-885>

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Ayupova N.R., Zaykov V.V., Tseluyko A.S., Melekestseva I.Y., Large R.R., Danyushevsky L.V., Herrington R.J., Lein A.Y., Tessalina S.G. (2017) Chimneys in Paleozoic massive sulfide mounds of the Urals VMS deposits: Mineral and trace element comparison with modern black, grey, white and clear smokers. *Ore Geology Reviews*, 85, 64–106. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.012>

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2009) Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy VHMS deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Economic Geology*, 104, 1111–1141. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.104.8.1111>

Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Lein A.Yu. (2019) Mineralogy and geochemistry of ancient and modern black smokers (comparative analysis). Moscow, RAN, 832 p. (in Russian)

Maslennikov V.V., Tseluyko A.S., Ayupova N.R., Artemyev D.A. (2025) Mineral and trace element zoning of magnetite–hematite ooids of the Rudnogorskoe iron-oxide deposit, Tunguska Basin, East Siberia: The development of a sedimentary accretion and halmyrolysis–diagenesis model. *Mineralium Deposita*, 61(2), 405–432. <https://doi.org/10.1007/s00126-025-01394-4>

Maslennikov V.V., Zaykov V.V. (2006) Method of ore-facies analysis in the geology of massive sulfide deposits. Miass, YuUrGU, 223 p. (in Russian)

Maslennikova A.V., Artemyev D.A., Shtenberg M.V., Filippova K.A., Udachin V.N. (2020) Express multi-element determination in lake sediments by laser ablation mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 18(8), 411–423. <https://doi.org/10.1002/lom3.10372>

Maslennikova S.P., Maslennikov V.V. (2007) Paleozoic “black smoker” sulfide chimneys on example of the Urals. Yekaterinburg-Miass, IMin UrO RAN, 312 pp. (in Russian)

Melekestseva I.Y., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A., Nimis P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Maslennikova S.P., Belogub E.V., Danyushevsky L.V., Large R.R., et al. (2017) Gold- and silver-rich massive sulphides from the Semenov-2 hydrothermal field, 13°31.13' N, Mid-Atlantic Ridge: A case of magmatic contribution? *Economic Geology*, 112, 741–773. <https://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.741>

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P. (2020) Trace elements in sulfides of the Dergamysh cobalt-copper massive sulfide deposit, Southern Urals: mode of occurrence and sources of ore-forming matter. *Litosfera*

(*Lithosphere Russian*), 20(4), 499–516. (in Russian) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2020-20-4-499-516>

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Safina N.P., Nimis P., Maslennikova S.P., Beltenev V.E., Rozhdestvenskaya I.I., Danyushevsky L.V., Large R.R., Artemyev D.A., Kotlyarov V.A., Toffolo L. (2018) Sulfide breccias from the Semenov-3 hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Authigenic mineral formation and trace element pattern. *Minerals*, 8, 321. <https://doi.org/10.3390/min8080321>

Melekestseva I.Yu., Maslennikov V.V., Tretyakov G.A. (2023) Diagenesis of clastic ores of the Ishkinino Co-bearing massive sulfide deposit, South Urals: Mineralogical and geochemical data and thermodynamic modeling. *Geology of Ore Deposits*, 64(2), 205–222. <https://doi.org/10.1134/S1075701522100051>

Meng X., Li X., Chu F., Zhu J., Lei J., Li Z., Wang H., Chen L., Zhu Z. (2019) Trace element and sulfur isotope compositions of pyrite across the mineralization zones of a sulfide chimney from the East Pacific Rise (1–2°S). *Geological Magazine*, 156(6), 989–1002. <https://doi.org/10.1017/S0016756818000316>

Mozgova N.N., Borodaev Yu.S., Gablina I.F., Cherkashov G.A., Stepanova T.V., Zhirnov E.A. (2002) Isocubanite from the Rainbow hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 36°14' N). *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 131(3), 61–70. (in Russian)

Pettke T., Oberli F., Audétat A., Guillong M., Simon A.C., Hanley J.J., Klemm L.M. (2012) Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, 44, 10–38. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.11.001>

Pickhardt C., Becker J., Dietze H.J. (2000) A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 173–181. <https://doi.org/10.1007/s002160000485>

Purtov V.K., Anfilogov V.N., Egorova L.G. (2002) Interaction of basalt with chloride solutions and the mechanism of acidic volcanic rock formation. *Geokhimiya (Geochemistry)*, 40(10), 1013–1024. (in Russian)

Revan M.K., Genç Y., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Large R.R., Danyushevsky L.V. (2014) Mineralogy and trace-element geochemistry of sulfide minerals in hydrothermal chimneys from the Upper Cretaceous VMS deposits of the eastern Pontide orogenic belt (NE Turkey). *Ore Geology Reviews*, 62, 129–149. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.05.006>

Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2295–2311. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.029>

- Safina N.P., Ayupova N.R., Belogub E.V., Maslennikov V.V., Blinov I.A., Zhukov I.G., Artemyev D.A. (2018) First find of Ga-bearing minerals in ores of Urals massive sulfide deposits. *Doklady Earth Sciences*, 480(2), 746–749. <https://doi.org/10.1134/S1028334X18060090>
- Safina N.P., Melekestseva I.Y., Ayupova N.R., Maslennikov V.V., Maslennikova S.P., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2020) Authigenesis at the Urals massive sulfide deposits: Insight from pyrite nodules hosted in ore diagenites. *Minerals*, 10(2), 193. <https://doi.org/10.3390/min10020193>
- Sylvester P. (2001) Laser-Ablation-ICPMS in the Earth Sciences. Principles and Applications. Ottawa. Mineralogical Association of Canada. 243 p.
- Smirnov V.I. (1981) Correlation method in paragenetic analysis. Moscow, Nedra, 174 p. (in Russian)
- Steadman J.A., Large R.R., Meffre S., Olin P., Belousov I.A., Huston D. (2026) Trace element profiles in pyrite from VHMS Zn-Cu-Pb-Au-Ag deposits, with a special focus on gold deportment: An LA-ICP-MS imaging perspective. *Minerals*, 16(5), 503. <https://doi.org/10.3390/min16050503>
- Tretyakov G.A. (2015) Mineral assemblages and behavior of ore-forming elements during interaction of rocks with seawater under hydrothermal conditions. *Litosfera (Lithosphere Russian)*, 15(6), 142–147. (in Russian)
- Tretyakov G.A., Maslennikov V.V. (2017) Comparison of mineral assemblages in different types of hydrothermal smokers based on paragenetic analysis and physicochemical modeling. *Mineralogiya (Mineralogy)*, 3(1), 71–81. (in Russian)
- Tseluyko A.S., Maslennikov V.V., Artemyev D.A. (2018) Microtopochemistry of pyrite concretions in siliceous siltstones of the Yubileynoe massive sulfide deposit (Southern Urals) based on LA-ICP-MS data. *Litosfera (Lithosphere Russian)*, 18(4), 621–641. (in Russian) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-4-621-641>
- Tseluyko A.S., Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Artemyev D.A., Blinov I.A. (2020) Mineralogical and geochemical features of chalcopyrite from ores of the Yubileynoe massive sulfide deposit (Southern Urals) based on LA-ICP-MS data. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov (Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. GeoAssets Engineering)*, 331(6), 152–168. (in Russian) <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/6/2685>
- Tseluyko A.S., Maslennikov V.V., Ayupova N.R., Maslennikova S.P., Danyushevsky L.V. (2019) Tellurium-bearing mineralization in clastic ores of the Yubileynoe copper massive sulfide deposit (Southern Urals). *Geology of Ore Deposits*, 61(2), 133–161. <https://doi.org/10.1134/S1075701519020053>
- Vikentyev I.V. (2023) Critical and strategic mineral resources in the Russian Federation. *Geology of Ore Deposits*, 65(5), 481–493. <https://doi.org/10.1134/S1075701523050100>
- Wohlgemuth-Ueberwasser C.C., Viljoen F., Petersen S., Vorster C. (2015) Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in situ LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159, 16–41. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.020>
- Zhao H., Shao Y., Zhang Y., Cao G., Zhao L. (2023) Big data mining on trace element geochemistry of sphalerite. *Journal of Geochemical Exploration*, 252, 107254. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107254>

Информация об авторе

Масленников Валерий Владимирович – член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., Россия; mas@mineralogy.ru

Information about the author

Valery V. Maslennikov – Corresponding Member of the RAS, Doctor Sci. (Geol.-Mineral.), Key Researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk region, Russia; mas@mineralogy.ru