

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗОМОРФНЫХ ПРИМЕСЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В РУДОНОСНЫХ РАСТВОРАХ (на примере Mn/Fe-отношения в магнетите)

В.Л. Таусон, Н.В. Смагунов, С.В. Липко

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

В серии гидротермальных ростовых экспериментов с внутренним пробоотбором при 450 и 500 °С и давлении 100 МПа (1 кбар) определен коэффициент сокристаллизации Mn и Fe в кристаллах магнетита. Он мало зависит от температуры в изученной области и постоянен в широком интервале отношений Mn/Fe. Это дает основание для использования состава магнетита для оценки отношения Mn/Fe в равновесном с ним флюиде: $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{aq}} \approx 100 (\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{mr}}$.

Поскольку Mn нередко является макрокомпонентом флюида и микрокомпонентом в магнетите, локальный анализ включений на Mn делает возможным определение Fe даже в минералах железа, что позволит, зная коэффициенты сокристаллизации $D_{\text{Mn/Fe}}$, получить оценки концентраций других рудных металлов. При низких содержаниях Mn (< 0.01—0.02 %) для мелких кристаллов (< 0.1—0.2 мм) необходимо учитывать эффект фракционирования Mn в поверхностную неавтономную фазу, где его содержание может достигать целых процентов. Сравнение с полученными ранее данными по распределению Mn в системе магнетит—пирит—пирротин—гринокит—гидротермальный раствор позволяет заключить, что величина $D_{\text{Mn/Fe}}$ сохраняется в присутствии в системе серы и сульфидов. Ввиду низкого значения этого коэффициента осаждение магнетита, в котором Mn обнаруживает совместимость, не может кардинально повлиять на отношение Mn/Fe в растворе. Тем более это нереально для пирротина и пирита, в которых Mn не является совместимой примесью.

Наиболее вероятным механизмом перехода Mn в твердую фазу является кристаллизация при более низких температурах FeOOH, что косвенно подтверждается сильным фракционированием Mn в оксигидроксидную неавтономную фазу на поверхности кристаллов магнетита. Представлены соображения, указывающие на необходимость более строгого обоснования «нового Fe/Mn геотермометра для гидротермальных систем».

Марганец, железо, распределение, магнетит, сульфиды железа, коэффициент сокристаллизации, гидротермальные системы, фракционирование, неавтономная фаза.

USING COCRYSTALLIZATION COEFFICIENTS OF ISOMORPHOUS ADMIXTURES FOR DETERMINATION OF ELEMENT CONCENTRATIONS IN ORE-FORMING SOLUTIONS (by the example of Mn/Fe ratio in magnetite)

V.L. Tauson, N.V. Smagunov, and S.V. Lipko

The cocrystallization coefficient of Mn and Fe ($D_{\text{Mn/Fe}}$) in magnetite crystals is determined in hydrothermal-growth experiments with internal sampling at 450 and 500 °C and 100 MPa (1 kbar). It is weakly dependent on temperature in the studied *PT*-region and is constant over a wide range of Mn/Fe values. This permits using the magnetite composition as an indicator of Mn/Fe in the fluid under equilibrium: $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{aq}} \approx 100 (\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{mr}}$.

Since Mn is often a macrocomponent of the fluid and a microcomponent of magnetite, local analysis of fluid inclusions for Mn might help to determine Fe even in iron minerals. This will permit evaluation of the contents of other ore metals if the $D_{\text{Mn/Fe}}$ values are known. For fine crystals (<0.1–0.2 mm) with low contents of Mn (<0.01–0.02%), it is necessary to take into account the fractionation of Mn into the surficial nonautonomous phase, in which its content can reach several percent. Comparison of these data with earlier data on the distribution of Mn in the system magnetite—pyrite—pyrrhotite—greenockite—hydrothermal solution shows that $D_{\text{Mn/Fe}}$ remains constant in the presence of sulfur and sulfides. Precipitation of magnetite, in which Mn is a compatible admixture, cannot affect radically Mn/Fe in the solution because of the low $D_{\text{Mn/Fe}}$ value. This effect is still more unlikely for pyrrhotite and pyrite, in which Mn is an incompatible admixture.

The most probable mechanism of Mn fractionation into the solid phase is crystallization of FeOOH at lower temperatures. This is indirectly supported by the strong fractionation of Mn into the nonautonomous oxyhydroxide phase on the surface of magnetite crystals. The necessity of a more rigorous validation of “the new Fe/Mn geothermometer for hydrothermal systems” is substantiated.

Manganese, iron, distribution, magnetite, iron sulfides, cocrystallization coefficient, hydrothermal systems, fractionation, nonautonomous phase

ВВЕДЕНИЕ

Соотношение элементов в рудообразующем флюиде объективно зафиксировано в составе закристаллизовавшегося из него минерального твердого раствора. Как впервые показал Л.В. Чернышев [1984, с. 7], «валовой коэффициент сокристаллизации в условиях природного гидротермального процесса является величиной, мало изменяющейся в достаточно широких интервалах изменений физико-химических параметров». Это положение распространяется прежде всего на элементы, обнаруживающие подобию в строении электронных оболочек и в валентных состояниях в растворе и в твердой фазе. Таковы, например, Fe и Mn, занимающие соседние клетки в ряду элементов первого переходного периода системы Менделеева. Постоянство $D_{\text{Mn/Fe}}$ при их сокристаллизации в сфалерите и вольфрамите позволило показать, что Mn нередко представляет собой макрокомпонент гидротермального раствора, сопоставимый по концентрации с железом [Чернышев, 1984]. Обнаружение в последнее время двойственности коэффициентов распределения [Таусон и др., 2011, 2012, 2013] ставит вопрос о пределах, в которых можно говорить о постоянстве D , поскольку тот же Mn, будучи макрокомпонентом раствора, оказывается микрокомпонентом в твердой фазе, подверженным эффектам «улавливания» [Урусов и др., 1997]. Будучи захваченным в состав флюидных включений, марганец как макрокомпонент бывшего гидротермального раствора и макрокомпонент твердой фазы может быть достаточно точно определен во флюидных включениях, например, с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (ИСП МС-ЛА). Если известен соответствующий коэффициент сокристаллизации, содержание Fe во флюиде может быть установлено даже для минералов железа, таких как пирит, пирротин или магнетит, в которых прямой анализ флюидных включений на Fe затруднителен. Если же экспериментально определены $D_{\text{Me/Fe}}$, где Me — другие металлы, участвующие в рудном процессе, то появится возможность оценки содержаний в рудообразующем растворе и этих металлов.

Поведение Mn в гидротермальных системах считают сложной проблемой геохимии ввиду многообразия влияющих на него факторов [Юдович, Кетрис, 2013а,б]. Мы выбрали объектом исследования распределение Mn в системе магнетит—гидротермальный раствор. Оценка соотношений Mn и Fe в гидротермах важна для понимания процессов образования месторождений Mn, их типизации, условий отделения Mn от Fe [Glasby, 1997]. Интерес представляет также геотермометрия по Fe/Mn-отношению [Pester et al., 2011].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Применяли термоградиентный гидротермальный синтез с внутренним пробоотбором. Использовали автоклавы из нержавеющей стали объемом ~ 200 см³, футерованные вкладышами из титанового сплава ВТ-8. Вкладыши были снабжены ловушками из того же материала. Температура в зоне роста кристаллов составляла 450 либо 500 °С, перепад температуры по стенке автоклава 15 °С, давление 100 МПа (1 кбар). Шихта состояла из Fe₂O₃ «ч.д.а.», FeO «ч.» и Mn₂O₃ «ос.ч.», растворы на основе хлорида аммония «ос.ч.» представляли собой 10%-й NH₄Cl либо 8%-й NH₄Cl + 2 % HCl. Мольные отношения (Fe₂O₃ ± Mn₂O₃)/FeO в шихте составляли от 0.3 до 1. В некоторые опыты при 450 °С добавляли небольшое количество (5—6 % массы шихты) бихромата калия или оксида хрома (до 6 мас. %) для улучшения роста магнетита. При добавлении в шихту Cr₂O₃ кристаллизовался в основном гематит; эти опыты здесь не рассматриваются.

Опыты проводили в две стадии — первую изотермическую и вторую градиентную. Их продолжительность составляла соответственно 3 и 15 сут при 500 °С и 4 и 20 сут при 450 °С. Эксперименты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде. Элементы полностью извлекали из ловушек с помощью промывания их царской водкой.

Основной объем аналитической информации получен методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Железо и марганец во флюидах и Mn в магнетите определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре AAnalyst-200 (Perkin-Elmer) с погрешностью ±2 % отн.

Несколько образцов были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ИСП МС-ЛА). Данные получены на приборном комплексе, состоящем из квадрупольного масс-спектрометра Perkin Elmer NexION 300D и платформы лазерной абляции NWR-213 (ИГХ СО РАН). Контроль глубины прожига осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Company Quanta 200 в приборном центре «Электронная микроскопия» Объединенного центра ультрамикрoанализа в ЛИН СО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Кристаллы магнетита, синтезированные при 450 °С, достигают 2 мм в диаметре и представлены в основном уплощенными в той или иной мере октаэдрами (следствие использования ловушки для флю-

Таблица 1. Коэффициенты сокристаллизации Mn и Fe в магнетите из гидротермальных растворов NH₄Cl и NH₄Cl + HCl при 450 и 500 °C при давлении 1 кбар

№ опыта	T, °C	MnFe ₂ O ₄ в Mt, мол. %	(Mn/Fe) _{mt, ат}	(Mn/Fe) _{aq, ат}	D _{Mn/Fe} *	$\bar{D}_{Mn/Fe} \pm \Delta$
1**	450	37.4	0.14	21.4	0.007	0.009 ± 0.002
2**	450	0.2	0.00067	0.067	0.01	
3**	450	1.3	0.0044	0.508	0.009	
4	450	8.8	0.03	2.73	0.011	
5**	500	60.1	0.25	15.86	0.016	0.014 ± 0.002
6	500	55.3	0.226	15.86	0.014	
7	500	49.2	0.196	16.27	0.012	
8**	500	30.2	0.112	9.31	0.012	
9	500	18.8	0.067	4.74	0.014	
10**	450	0.08	0.00027	0.006	0.046	0.04 ± 0.01
11	500	0.08	0.00027	0.0077	0.035	
12	500	0.08	0.00027	0.0054	0.05	
11	500	0.025***	0.000083	0.0077	0.011	0.014
12	500	0.03***	0.0001	0.0054	0.018	

Примечание. В опытах 10, 11 и 12 Mn в систему не вводили.

* $D_{Mn/Fe} = (Mn/Fe)_{mt} / (Mn/Fe)_{aq}$

** Исходный раствор 8 % NH₄Cl + 2 % HCl, в остальных опытах — 10%-й NH₄Cl.

*** Данные ИСП МС-ЛА для объема кристалла (см. рис. 2, табл. 2).

ида, понижающей симметрию питающей среды), реже двойниками и кубоктаэдрами. Поверхность кристаллов, контактировавшая с флюидом, нередко содержит рыхлый бурый налет мелкокристаллического закалочного гематита. При добавлении в шихту Mn₂O₃ максимальный размер полученных кристаллов немного меньше (~1 мм), а их форма сложнее: появляются больше кубоктаэдров, фиксируются грани {110}. Основная масса кристаллов в обоих случаях («чистый» и Mn-магнетит) представлена уплощенными октаэдрами. При 500 °C максимальный размер кристаллов «чистого» магнетита возрастает до 2.5 мм, кристаллы Mn-магнетита не превышают 1.5 мм. Основные габитусные формы {111} и {111+100}. Присутствие мелкокристаллического гематита как закалочной фазы в опытах с невысокими содержаниями Mn, а также появление в зоне роста достаточно крупных кристаллов гематита даже при небольшой (6 мас. %) добавке в шихту оксида хрома (Cr₂O₃) говорит о близости условий опытов к линии равновесия магнетит—гематит ($-\lg f_{O_2} = 21.6$ при 450 °C и 19.2 при 500 °C). В табл. 1 представлены результаты определения состава кристаллов и отношений содержаний Mn и Fe в захваченных ловушками флюида и в синтезированных кристаллах магнетита. Коэффициент сокристаллизации, рассчитанный в форме $D_{Mn/Fe} = (Mn/Fe)_{mt} / (Mn/Fe)_{aq}$ в растворах хлористого аммония и NH₄Cl + HCl, составил 0.009 ± 0.002 при 450 °C и 0.014 ± 0.002 при 500 °C. Он сохраняет постоянство в широком интервале отношений Mn/Fe, почти 3 порядка величины (рис. 1). Однако при самых низких содержаниях Mn в магнетите, на уровне сотых долей процента, $D_{Mn/Fe}$ возрастает до 0.04 ± 0.01 (см.

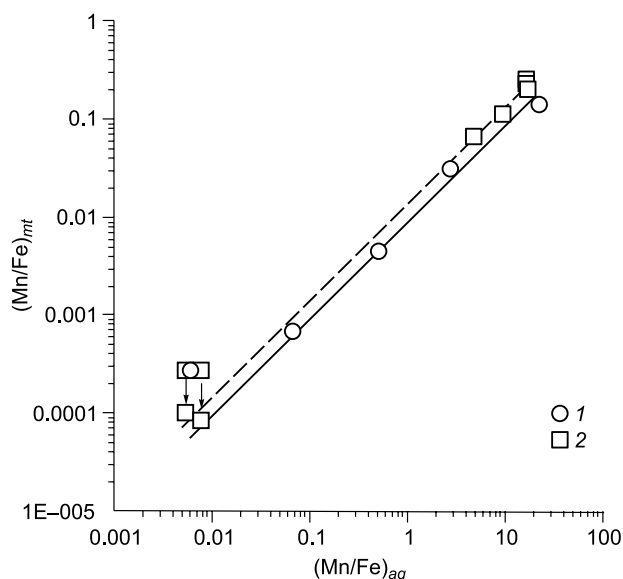


Рис. 1. Зависимости между атомными отношениями Mn/Fe в магнетите и гидротермальном растворе при 450 °C (1) и 500 °C (2).

Стрелками показано смещение составов магнетита от валовых, по данным ААС, к структурным, по данным ИСП МС-ЛА (т.е. без поверхностного слоя).

$D_{Mn/Fe} = 0.009 \pm 0.002$ при 450 °C и 0.014 ± 0.002 при 500 °C.

Таблица 2.

Содержания Mn в магнетите (мас. %) по данным валового атомно-абсорбционного анализа и ИСП МС-ЛА

№ опыта	$C_{\text{вал}}$	ИСП МС-ЛА	
		$C_{\text{пов}}$	C^v
11	0.02	0.08	0.006
12	0.02	0.15	0.007
9	4.46	6.97	3.31

Примечание. $C_{\text{вал}}$ — валовое содержание, по данным ААС; $C_{\text{пов}}$ — в поверхностном слое (≤ 1.5 мкм), C^v — в объеме, по данным ИСП МС-ЛА.

табл. 1). Подобное явление повышения коэффициента распределения наблюдалось в области низких концентраций Mn в сфалерите и галените и объяснялось эффектом «улавливания» микропримеси дефектами структуры, в том числе поверхностными [Акимов, Таусон, 2003]. Изучение кристаллов методом ИСП МС-ЛА подтвердило заметное обогащение поверхности магнетита марганцем (табл. 2, рис. 2). Согласно ранее проведенным исследованиям [Таусон и др., 2012], на поверхности кристаллов магнетита присутствует слой оксигидроксидной неавтономной фазы (НФ), подобной гетиту, но со смешанно-валентным состоянием железа и вакансиями в позициях катионов. Ее формула в уточненном варианте выглядит следующим образом: $\text{Fe}_{1+x}^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}[\text{O}_{1+y}^{2-}(\text{OH})_{1-y}^-]V_{2-y+x}^-$, где V^- — катионные вакансии. Толщина слоя не более 300 нм и уменьшается с ростом содержания Mn. Учесть расчетным путем количество Mn, связанного с НФ, в принципе несложно [Таусон и др., 2012]. Но подобные расчеты в простой модели НФ для реальных размеров кристаллов не позволяют количественно объяснить смещение точек от валовых содержаний (ААС) к данным ИСП МС-ЛА для объемных концентраций (см. табл. 2, рис. 1). Такие смещения для уровня содержаний $(1-2) \cdot 10^{-2}$ % возможны только в случае мелких кристаллов

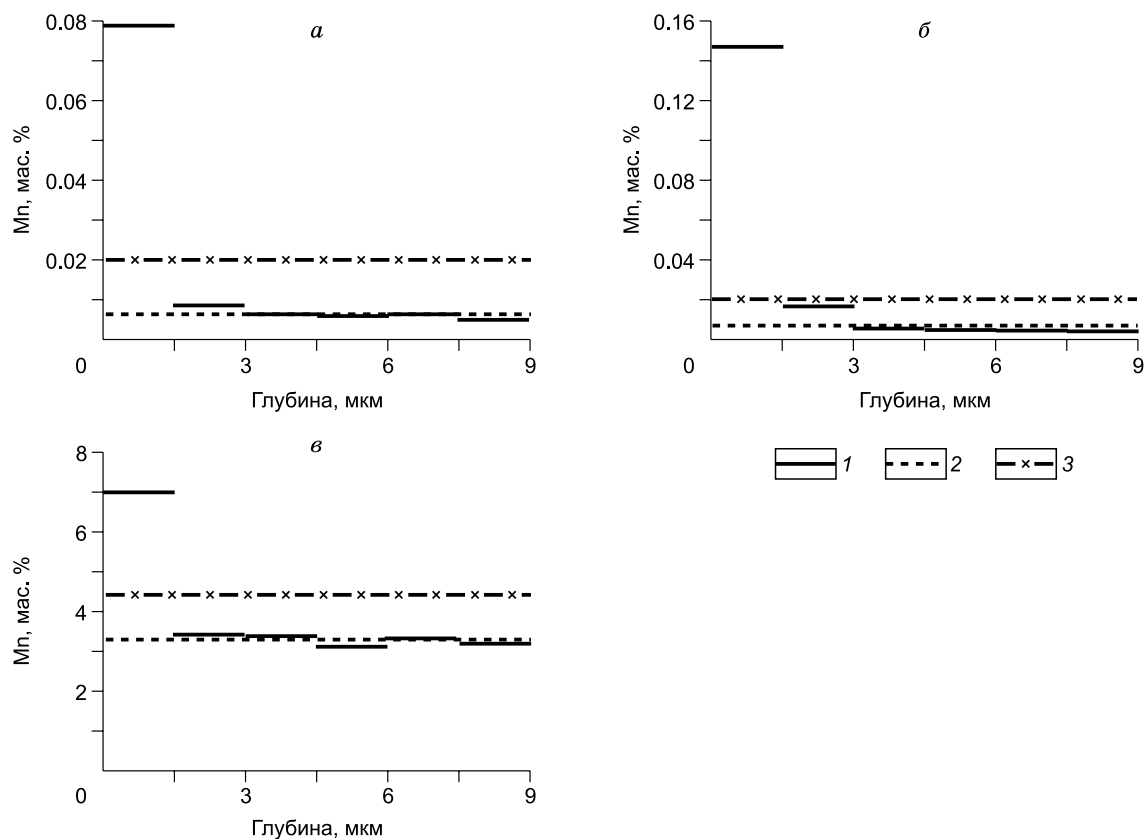


Рис. 2. Распределение содержаний Mn по глубине кристаллов магнетита (а, б, оп. 11 и 12) и манганомангнетита (в, оп. 9) по данным ИСП МС-ЛА.

1 — среднее содержание элемента в поверхностном слое толщиной 1.5 мкм и следующих слоях (1.5—3 мкм... и т.д.); 2 — среднее содержание элемента в слоях от 1.5 до 9 мкм; 3 — данные валового анализа ААС.

(< 0.1 мм). В нашем случае средний размер кристаллов был на уровне 0.5 мм. Оценки содержания структурной формы элемента можно выполнить по формуле, полученной в результате комбинирования приведенных ранее выражений [Таусон и др., 2012]:

$$C_{\text{стр}} = \frac{1}{f^V} \left[\bar{C}_{\text{вал}} \cdot \bar{r} - C_{\text{нф}} \frac{6\sqrt{3/2} \bar{r}^2 h d_s}{(\bar{r} - 2h)^3 d_V} \right], \quad (1)$$

где f^V — массовая доля вещества в объеме кристалла, $\bar{C}_{\text{вал}}$ — среднее валовое содержание по всем размерным фракциям проанализированной пробы со средним размером кристалла \bar{r} (ребро октаэдра, мм), $C_{\text{нф}}$ — содержание элемента в неавтономной фазе, h — толщина слоя НФ, которая по данным атомно-силовой микроскопии составила ~ 0.0003 мм, d_s и d_V — плотность поверхностной и объемной фаз соответственно.

Величину $C_{\text{нф}}$ можно оценить из данных ИСП МС-ЛА по содержаниям Mn в поверхностном слое (1.5 мкм, табл. 2). Поскольку толщина слоя НФ около 300 нм, эти данные «разбавлены» веществом объема, что в первом приближении оценивается коэффициентом $1.5/0.3 = 5$ ($C_{\text{нф}} \approx 5C_{\text{пов}}$). Поскольку ИСП МС-ЛА объемных частей кристаллов выводит точки при низких содержаниях Mn на общую прямую (см. рис. 1), можно предположить, что отклонение от нее валовых содержаний все-таки связано с влиянием поверхностного обогащения НФ марганцем. Выражение (1), по-видимому, является слишком грубым приближением, поскольку оно не учитывает градиентный характер НФ — значительно более высокое содержание Mn в поверхностном монослое и нескольких следующих за ним слоях, на что указывают данные рентгеновской фотоэлектронной и электронной Оже-спектроскопии [Таусон и др., 2013]. Тем не менее важно иметь в виду, что при низких содержаниях Mn в магнетите (≤ 0.01 — 0.02 %), которые в природных условиях наблюдаются достаточно часто (именно из-за низкого $D_{\text{Mn/Fe}}$), для точной оценки Mn/Fe необходимо учитывать поверхностную составляющую концентрации Mn в форме НФ, особенно в случае мелких кристаллов ($\bar{r} \leq 0.1$ — 0.2 мм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего, следует отметить справедливость гипотезы Л.В. Чернышева [1984] (см. Введение) о постоянстве D в широком интервале параметров и отношений Mn/Fe. В табл. 3 представлены данные расчета $D_{\text{Mn/Fe}}^{s-aq}$ (s-твердая фаза) по результатам эксперимента при 450 °C и 1 кбар в более сложной системе, включающей четырехфазную ассоциацию магнетит—пирротин—пирит—гринокит [Таусон и др., 2013]. Результат для магнетита полностью совпадает с данными настоящей работы для системы совершенно иного состава, не содержащей серы. В данной многофазной ассоциации Mn обладает совместимостью в магнетите ($D_{\text{Mn}}^{mt-aq} \approx 1.5$ — 2.6), в отличие от пирротина (0.08—0.16) и пирита (0.016—0.04). Однако величина коэффициента сокристаллизации как в присутствии серы, так и без нее, не позволяет считать, что соосаждение с магнетитом существенно повлияет на эволюцию Mn в растворе. Тем более такого влияния не ожидается при соосаждении Mn с пиритом и пирротинном, для которых $D_{\text{Mn/Fe}}$ более чем на порядок ниже, чем для магнетита (см. табл. 3).

Обзоры по гидротермальной геохимии Mn [Юдович, Кетрис, 2013а,б] содержат много полезной информации, но используемая в анализе величина «марганцевого модуля» односторонне характеризует ситуацию. Для описания процессов разделения Mn и Fe как в твердом состоянии, так и в растворах необходимо установить, при каких условиях может произойти резкое изменение $D_{\text{Mn/Fe}}^{s-aq}$, какие фазы будут

Таблица 3. Коэффициенты сокристаллизации Mn и Fe в фазах ассоциации магнетит—пирротин—пирит, полученной в 10%-м растворе хлорида аммония при 450 °C и давлении 1 кбар

Минерал	Содержание Mn, мас. %*	$(\text{Mn/Fe})_{\text{ат}}^s$	$(\text{Mn/Fe})_{\text{ат}}^{aq}$	$D_{\text{Mn/Fe}}^{s-aq}$	$\bar{D}_{\text{Mn/Fe}}$
Магнетит	5.6	0.085	10.71	0.008	0.0095
	10.2	0.167	15.65	0.011	
Пирротин	0.32	0.0054	10.71	0.0005	0.0006
	0.63	0.0107	15.65	0.00068	
Пирит	0.07	0.0015	10.71	0.00014	0.0002
	0.16	0.0035	15.65	0.00022	

* Приведены содержания структурных форм элемента, которые мало отличаются от валовых для магнетита и пирротина, где Mn — изоморфная примесь, и существенно — для пирита [Таусон и др., 2013].

контролировать содержания Mn и Fe в растворе. В случае магнетита непохоже, чтобы это объяснялось температурным фактором (см. рис. 1). Близость проведенных опытов к границе магнетит—гематит и постоянство D в широкой области отношений Mn/Fe позволяют полагать, что окислительный потенциал в пределах поля магнетита также не является главным определяющим фактором. Скорее всего, разделение произойдет тогда, когда буферизирующая роль перейдет к другим фазам, более эффективно поглощающим марганец. Поверхностное концентрирование Mn в неавтономной фазе оксигидроксидного состава (см. рис. 2) косвенно подтверждает, что существенного повышения $D_{\text{Mn/Fe}}^{s-aq}$ следует ожидать в поле FeOОН.

Согласно обобщенным данным экспериментов по взаимодействию базальта (диабазы) с морской водой, отношение Mn/Fe сохраняет постоянство при определенной температуре, что позволило предложить «новый эмпирический геотермометр» [Pester et al., 2011]. Постоянство отношения Mn/Fe может наблюдаться лишь в том случае, если оно задается и контролируется величиной растворимости конкретной минеральной фазы (минеральной ассоциации), в которой оно также неизменно или меняется в очень узких пределах. Подобное постоянство не может быть достигнуто, если это отношение контролируется фазой переменного состава, подобной магнетиту. На рис. 1 отношение Mn/Fe при одной и той же температуре меняется почти на 4 порядка величины. В этой связи предположение авторов данной работы о том, что «Fe и Mn в растворе буферизируются твердыми растворами магнетит—хлорит+амфибол в гидротермальных системах срединно-океанических хребтов» [Pester et al., 2011, p. 7887], выглядит более чем странным. К сожалению, авторы не приводят никаких сведений о продуктах взаимодействия раствор—порода и содержаниях в них рассматриваемых элементов, что лишает нас возможности вычислить коэффициенты сокристаллизации и сопоставить их с данными для магнетита. Интерпретация авторов цитированной работы вызывает сомнение, и обсуждаемый «новый геотермометр», очевидно, нуждается в более строгом обосновании.

ВЫВОДЫ

На примере примеси Mn в магнетите показано, что коэффициент сокристаллизации $D_{\text{Mn/Fe}}$ постоянен в широкой области значений отношений Mn/Fe в растворе и в твердой фазе. Таким образом, состав магнетита можно использовать для оценки соотношения Mn и Fe во флюидных фазах, равновесных с магнетитом: $(\text{Mn/Fe})_{aq} \approx 100 (\text{Mn/Fe})_{mt}$. Эта закономерность сохраняется в более сложных, многофазных системах, включающих сульфиды.

В области низких содержаний Mn (< 0.0n %) для мелких кристаллов (< 0.1—0.2 мм) следует принимать во внимание факт фракционирования Mn в поверхностную неавтономную фазу субмикронной толщины.

Соосаждение Mn с магнетитом не является эффективным фактором вывода этого элемента из раствора (несмотря на совместимость Mn в магнетите), хотя сульфиды (пирротин и пирит) еще менее эффективны как осадители марганца.

«Новый Fe/Mn геотермометр для гидротермальных систем» слабо обоснован и не имеет теоретических предпосылок для своего применения.

Авторы благодарны за помощь в аналитической части работы Н.В. Брянскому и Е.В. Савенковой. В экспериментах принимали участие Д.Н. Бабкин и Т.М. Пастушкова, которым авторы искренне признательны.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 12-05-00144а, 13-05-00308) и интеграционного проекта РАН (ОНЗ-5.1).

ЛИТЕРАТУРА

Акимов В.В., Таусон В.Л. Концентрирование микроэлементов блочными и микрозернистыми кристаллами минералов: экспериментальные наблюдения // Геохимия, 2003, № 11, с. 1201—1210.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Краснощекова Т.С., Лустенберг Э.Е., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». I. Аккумуляция золота пиритом // Геохимия, 2011, № 6, с. 595—604.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Акимов В.В., Краснощекова Т.С., Липко С.В., Белозерова О.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». II. Золото в магнетите // Геохимия, 2012, № 3, с. 251—270.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Акимов В.В., Липко С.В., Смагунов Н.В., Пархоменко И.Ю. Микроэлементы как индикаторы физико-химических условий минералообразования в гидротермальных сульфидных системах // Геология и геофизика, 2013, т. 54 (5), с. 687—706.

Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М., ГЕОС, 1997, 500 с.

Чернышев Л.В. Минералы переменного состава как индикаторы химической эволюции гидротермальных растворов // Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск, Наука, 1984, с. 5—9.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Гидротермальная геохимия марганца. Обзор // Вестник ИГ УрО РАН, 2013а, № 1, с. 10—13.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Гидротермальная геохимия марганца. Обзор // Вестник ИГ УрО РАН, 2013б, № 2, с. 10—16.

Glasby G.P. Fractionation of manganese from iron in Archaean and Proterozoic sedimentary ores // Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits. Geol. Soc. Spec. Publ. № 119, 1997, p. 29—42.

Pester N.J., Rough M., Ding K., Seyfried W.E., Jr. A new Fe/Mn geothermometer for hydrothermal systems: Implications for high-salinity fluids at 13°N on the East Pacific Rise // Geochim. Cosmochim. Acta, 2011, v. 75, p. 7881—7892.

*Рекомендована к печати 25 июля 2014 г.
В.В. Реввердатто*

*Поступила в редакцию
4 апреля 2014 г.*