

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 550.42+553.21/.24

КОЭФФИЦИЕНТЫ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ Cr, V И Fe В РУДНЫХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

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 °С и давлении 100 МПа (1 кбар) определены коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe ($D_{Me/Fe}$) в магнетите и сульфидных минералах (пирите, халькопирите, железосодержащем сфалерите) в полифазных ассоциациях. Полученные результаты сопоставлены с данными предыдущей работы по $D_{Mn/Fe}$. Магнетит и пирит характеризуются наибольшими $D_{Me/Fe}$ как Cr, так и V. Они составляют 1.2 и 2 для Cr и 6.6 и 1.1 для V в магнетите и пирите соответственно. Для них же отмечаются наибольшие коэффициенты распределения минерал/раствор. Наиболее низкие $D_{Me/Fe}$ установлены для V и Cr в халькопирите (0.03 и 0.04 соответственно), которые тем не менее немного выше, чем для Mn в магнетите (0.01). Хотя осаждение магнетита и сульфидов железа не влияет сколько-нибудь существенно на эволюцию Mn в растворе и разделение Mn и Fe, кристаллизация магнетита и пирита будет способствовать снижению содержания Cr и V в растворе относительно Fe.

Полученные данные применимы для реконструкции химического состава палеофлюидов. Шпинели с сопоставимыми концентрациями Mn, V и Cr, в принципе, могут образоваться при участии метаморфических растворов, но при условии, что последние сильно обогащены Mn относительно Fe и характеризуются сравнимыми с Fe содержаниями V и Cr. Подобные растворы являются экзотическими. Обычно образующий магнетит гидротермальный флюид содержит миллионные доли V и Cr относительно Fe, при этом содержание в нем марганца может иметь тот же порядок величины, что и железа. Полученные данные представляют интерес для реконструкции эволюции химического состава Мирового океана в различные геологические эпохи.

Показано, что валовой коэффициент распределения элементов переменной валентности между минералом и гидротермальным раствором варьирует в широких пределах даже при постоянных P , T -параметрах и составе раствора и применим лишь для качественных оценок «совместимости» элементов. По сравнению с ним валовой коэффициент сокристаллизации химически близких элементов менее зависим от условий, имеет примерно в 3 раза меньший коэффициент вариации и допускает возможность анализа разделения элементов в гетерогенных флюидно-минеральных системах.

Хром, ванадий, железо, марганец, распределение, магнетит, пирит, халькопирит, сфалерит, полифазные ассоциации, коэффициент сокристаллизации, гидротермальные системы

COCRYSTALLIZATION COEFFICIENTS OF Cr, V, AND Fe IN HYDROTHERMAL
ORE SYSTEMS (from experimental data)

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

The cocrystallization coefficients of Cr, V, and Fe ($D_{Me/Fe}$) in magnetite and sulfide minerals (pyrite, chalcopyrite, and Fe-containing sphalerite) in multiphase associations are determined in hydrothermal-growth experiments with internal sampling at 450 °C and 100 MPa (1 kbar). The results are compared with previous data on $D_{Mn/Fe}$. Magnetite and pyrite are characterized by the highest $D_{Me/Fe}$ values for both Cr (1.2 and 2) and V (6.6 and 1.1). These minerals also show the highest mineral/solution distribution coefficients of Cr and V. For V and Cr in chalcopyrite, much lower $D_{Me/Fe}$ values (0.03 and 0.04, respectively) were obtained, which, however, are slightly higher than those for Mn in magnetite (0.01). Although the deposition of magnetite and iron sulfides has no significant effect on the evolution of Mn in solution and Mn–Fe partitioning, crystallization of magnetite and pyrite favors a decrease in Cr and V contents relative to Fe content in solution.

The data obtained can be used to reconstruct the chemical composition of paleofluids. Spinel minerals with close contents of Mn, V, and Cr can form through a hydrothermal process provided that the solutions are highly enriched in Mn relative to Fe and have V and Cr contents close to the Fe one. Such solutions seem to be

exotic. Usually, a magnetite-forming hydrothermal fluid contains V and Cr as millionths of Fe, while the content of Mn in it can be of the same order of magnitude as the content of Fe. The data obtained may be of interest for reconstructing the evolution of the chemical composition of the World Ocean in different geologic periods.

The study has shown that the bulk distribution coefficient of variable-valence elements between mineral and hydrothermal solution varies over a wide range of values even at constant pressure $\langle M \rangle$, temperature, and solution composition and can be used only for qualitative estimation of the element compatibility. In contrast, the bulk cocrystallization coefficient of chemically similar elements is less dependent on physicochemical conditions, has a nearly three times lower variation coefficient, and permits an element partitioning analysis in heterogeneous mineral–fluid systems.

Chromium, vanadium, iron, manganese, distribution, magnetite, pyrite, chalcopyrite, sphalerite, multi-phase associations, cocrystallization coefficient, hydrothermal systems

ВВЕДЕНИЕ

Решение на количественной экспериментальной основе проблемы использования коэффициентов сокристаллизации изоморфных элементов в минералах для определения состава растворов (флюидов), из которых они кристаллизовались, сохраняет актуальность на протяжении последних 35 лет [Урусов, 1980; Чернышев, 1980]. Без знания коэффициентов сокристаллизации рассуждения о вкладе магматических флюидов в содержания этих элементов в минералах безосновательны даже в тех случаях, когда эти минералы и их ассоциации являются «свежими», т. е. сформированными, например, в местах разгрузки современных гидротерм на океанском дне. Другая важная задача — понять природу факторов, управляющих распределением химических элементов в различных геохимических обстановках. Анализ данных по коэффициентам сокристаллизации и соотношениям содержаний элементов во флюидах позволит выявить фундаментальные причины дифференциации химически близких элементов и общих геохимических путей «непохожих» элементов в геохимических системах. Результаты такого анализа позволят установить на количественном уровне, какие минералы способствуют разделению тех или иных элементов в различных процессах. К сожалению, несмотря на все успехи компьютерного физико-химического моделирования и аналитической техники, мы до сих пор не можем объяснить элементарные, на первый взгляд, факты, например, те соотношения элементов, которые наблюдаются в рудных минералах.

В современной геохимии решение подобных задач основано на использовании валового коэффициента распределения (K_p), под которым чаще всего понимают простое отношение концентраций элемента в минерале и в среде (расплаве, растворе). Именно величина коэффициента распределения считается основанием для отнесения элемента к числу совместимых в данном минерале. Однако валовой коэффициент распределения зависит от многих факторов, особенно в случае элементов переменной валентности, для которых состояние в растворе (стехиометрия комплексов, величина закомплексованности) сильно зависит от окислительно-восстановительного потенциала системы и активности кислорода. Валовой коэффициент сокристаллизации меньше подвержен подобным колебаниям, если он применяется к элементам близкой химической природы, проявляющим изоморфизм в твердой фазе и сходное поведение в жидкой (флюидной) фазе. В дальнейшем мы будем опускать определение «валовой», памятуя, что выражаем коэффициенты распределения и сокристаллизации через валовые концентрации элемента, а не концентрации его отдельных химических форм. В предыдущей работе было показано, что $D_{Mn/Fe}$ постоянен в широком интервале отношений Mn/Fe в магнетите и равновесном с ним флюиде (3 порядка величины) и остается практически неизменным в присутствии в системе серы и сульфидов [Таусон и др., 2015а]. Эти исследования нами продолжены на примере других элементов группы железа—хрома и ванадия. Как будет показано в дальнейшем, $D_{Me/Fe}$ относительно постоянен в железосодержащих минералах даже в достаточно сложных минеральных ассоциациях, тогда как «обычный» коэффициент распределения испытывает значительные колебания.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Применяли метод термоградиентного гидротермального синтеза, сопряженного с внутренним пробоотбором [Таусон, Смагунов, 1997]. Детали методики сообщали ранее [Таусон и др., 2015а]. Температура в зоне роста кристаллов составляла 450 ± 5 °C, перепад температуры по внешней стенке автоклава 15 °C, давление в опыте 1 кбар (100 МПа). Равновесное распределение достигали предварительной изотермической выдержкой опыта при 450 °C в течение 4 сут и последующей длительной «ростовой» стадией (22—25 сут). Составы шихт указаны в табл. 1. Навеска шихты составляла 5 либо 6 г (без учета добавок Cr и V), количество раствора варьировало в зависимости от свободного объема вкладыша и коэффициента заполнения в пределах ~30—43 мл. При прочих равных условиях отношение твердое

Таблица 1. Условия опытов по гидротермальному синтезу фаз и фазовых ассоциаций в присутствии хрома и ванадия при температуре в зоне роста 450 °С и давлении 1 кбар

№ опыта	Состав шихты, мас. %									Конц. NH ₄ Cl, мас. %	Полученные фазы
	Fe ₂ O ₃	Fe	FeO	S	ZnS	PbS	Cu ₂ S	K ₂ Cr ₂ O ₇	V ₂ O ₃		
1	63.87	—	28.72	—	—	—	—	5.56	1.85	10	Mt
2	—	—	86.21	—	—	—	—	8.62	5.17	10	»
3	63.87	—	28.72	—	—	—	—	5.56	1.85	10	Mt > Hm
4	74.67	13.05	—	—	—	—	—	8.77	3.51	10	»
5	44.53	31.25	—	17.97	—	—	—	4.69	1.56	10	Py, Po > Mt
6	60.47	21.09	—	12.19	—	—	—	4.69	1.56	10	Py >> Mt
7	—	16.9	—	—	25.35	25.35	16.9	11.27	4.23	10	Sp, Gn, Cp
8	—	13.64	—	13.64	27.27	27.27	9.09	4.55	4.55	5	»
9	—	18.18	—	—	27.27	27.27	18.18	4.55	4.55	5	»
10	—	18.18	—	—	27.27	27.27	18.18	4.55	4.55	10	Sp, Gn, Cp, Bor
11	—	12.68	—	12.68	25.35	25.35	8.45	11.27	4.22	10	Sp, Gn, Cp, Bor, Py

Примечание. Обозначения фаз: Mt — магнетит, Hm — гематит, Py — пирит, Po — пирротин, Sp — сфалерит, Gn — галенит, Cp — халькопирит, Bor — борнит.

вещество/жидкость в различных опытах не было постоянным. По этой, в частности, причине мы не преследовали в настоящей работе цели оценки воспроизводимости данных в параллельных опытах.

Большинство реагентов, включая хлорид аммония, на основе которого готовили растворы минерализатора, имели квалификацию «ос. ч», «х. ч.» и «ч. д. а.», FeO и Cu₂S были марки «ч». Эксперименты завершали закалкой автоклавов в холодной проточной воде. Элементы полностью извлекали из ловушек с помощью промывания их царской водкой.

Полученные растворы анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборах фирмы Perkin-Elmer моделей 403 и 503. Пределы обнаружения микроэлементов — хрома и ванадия — составляли соответственно 0.5 и 5.0 мкг/л. При анализе твердых образцов кристаллы растворяли при нагревании в различных химических средах в зависимости от их состава, а затем создавали нужную для ААС-определения среду по концентрации HCl. Погрешность определения в среднем составляла ±15 отн. %

Поскольку чувствительность ААС не всегда оказывалась достаточной для определения V, были также выполнены ЛА-ИСП-МС определения на приборе Agilent 7500ce (США) с платформой лазерной абляции New Wave Research UP-213. Применяли следующие параметры: мощность плазмы 1580 Вт, поток охлаждающего и плазмообразующего газа 15 и 1 л/мин соответственно, поток несущего газа аргона 1.24 л. Энергия лазера 0.63 мДж, частота 20 Гц, диаметр лазерного пятна 100 мкм. Время накопления по каждой массе — 1.2 с. Абляция происходила в точке в течение 30 с. При расчете концентраций использовался стандартный образец NIST 612. Погрешность определения составляла ±15 отн. %.

Число ЛА-ИСП-МС измерений зерен в каждой пробе было невелико, поэтому предпочтение отдавали ААС-определениям на более представительных навесках.

Ранее мы сообщали об эффекте обогащения микроэлементом (Mn) поверхностного слоя кристаллов магнетита, который начинает существенно влиять на валовые определения Mn при его содержаниях менее 0.01—0.02 % и размерах кристаллов <0.1—0.2 мм [Таусон и др., 2015а]. Концентрации Cr и V в полученных в настоящей работе фазах соответствуют этой области, поэтому, чтобы избежать данного эффекта, мы отбирали для анализа наиболее крупные индивиды. К сожалению, это не всегда оказывалось возможным в полной мере, особенно в случае кристаллов в многофазных ассоциациях (см. табл. 1, оп. 7—11).

Опыты в табл. 1 располагаются по мере усложнения полученных минеральных ассоциаций от мономинеральной (магнетит) к оксидно-сульфидным парагенезисам и далее — к более сложным ассоциациям Fe-содержащих сульфидов — халькопириту, борниту, железистому сфалериту, вплоть до образования пяти сосуществующих сульфидных фаз в оп. 11 (хотя галенит не является Fe-содержащей фазой и для него определение $D_{\text{Me/Fe}}$ не имеет смысла). Подчеркнем, что в плане принятой в настоящей работе методологии, нам было важно выяснить, насколько варьирует D для элементов переменной валентности (ЭПВ) для одного и того же минерала, находящегося в разных минеральных ассоциациях. В литературе отсутствуют такого рода сведения, за исключением предыдущей работы [Таусон и др., 2015а], где показано, что $D_{\text{Mn/Fe}}$ в магнетите практически не зависит от присутствия в системе серы и

сульфидов железа (пирит, пирротин), равновесных с магнетитом. Вопрос этот важен в связи с тем, что руды и породы практически никогда не бывают мономинеральными.

Диагностику полученных фаз производили с помощью дифрактометра D8 ADVANCE фирмы BRUKER.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Магнетит (Mt) получен как в мономинеральном виде (см. табл. 1, оп. 1 и 2), так и в ассоциациях с гематитом (Hm) (оп. 3 и 4), в которых он преобладает (67 и 88 % по данным рентгенофазового анализа). Кристаллы чаще всего имели форму уплощенных октаэдров и кубооктаэдров и размер по ребру до 1 мм. В ассоциациях с сульфидами железа (см. табл. 1, оп. 5 и 6) октаэдры магнетита были более мелкими (0.5 мм), а их количество недостаточным для анализа. Ассоциирующие с Mt кристаллы пирита (Py) и пирротина (Po) размером до 2—3 мм обильны и характеризуются обычными для этих минералов габитусными формами — кубооктаэдрической (Py) и гексагональной призматической, реже пирамидальной

Таблица 2. Коэффициенты распределения и коэффициенты сокристаллизации хрома и ванадия в различных минеральных ассоциациях при 450 °С и 1 кбар в растворах хлорида аммония

№ опыта	Минерал	C_{Me} в минер., г/г	C_{Me} в р-ре, г/г	$(Me/Fe)_{ат}$ в минер.	$(Me/Fe)_{ат}$ в р-ре	$K_p^{min/aq}$	$D_{Me/Fe}$	$\bar{D}_{Me/Fe} \pm \Delta$
Хром								
1	Mt	590	1.2	$8.8 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-4}$	492	2.0	1.2±1
2	»	440	8.6	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	51	2.0	
3	»	130	7	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	19	0.6	
4	»	230	27	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	9	0.3	
5	Py	160	0.6	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	267	2.2	2±1
6	»	580	5.4	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	107	1.7	
7	Cr	120	23	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	5	0.06	0.04±0.02
8	»	180	31	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	6	0.05	
9	»	34	160	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.2	0.03	
10	»	20	19	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	1	0.04	
7	Sp (2.3)	180	23	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	8	1.2	0.6±0.3
8	Sp (1.1)	52	31	$5.1 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.7	0.4	
9	Sp (4.6)	66	160	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.4	0.4	
10	Sp (6.0)	87	19	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	5	0.8	
11	Sp (2.1)	90	15	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	6	0.4	
Ванадий								
1	Mt	4650	2.9	$7 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1603	7.0	6.6±3.8
2	»	290	3.3	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	88	3.4	
3	»	3670	12	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	306	10.8	
4	»	7670	52	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	148	5.0	
5	Py	100	0.8	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	125	1.1	1.1±0.2
6	»	300	5	$7 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	60	1.1	
7	Cr	41	12	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	3	0.04	0.03±0.02
8	»	60	220	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-2}$	0.3	0.002	
9	»	36	130	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0.3	0.04	
10	»	12	17	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.7	0.02	
8	Sp (1.1)	43	220	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-2}$	0.2	0.04	0.05±0.03
9	Sp (4.6)	8	130	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0.06	0.06	
10	Sp (6.0)	8	17	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.5	0.08	
11	Sp (2.1)	76	220	$4 \cdot 10^{-3}$	0.2	0.3	0.02	

Примечание. Номера опытов, условные обозначения минералов и полученные в опытах минеральные ассоциации соответствуют табл.1. В скобках — мас. % Fe в сфалерите. Δ — одно стандартное отклонение на 90 %-м уровне значимости. При расчете для V в Py принимали во внимание сотые доли D.

с высокими индексами (Po). Пирротин получен только в одном опыте, поэтому здесь не рассматривается. В полисульфидных ассоциациях кристаллы сфалерита (Sp) до 2 мм в диаметре представлены кубо-тетраэдрами с развитием положительного и отрицательного тетраэдров (псевдооктаэдр), нередко в комбинации с {110}. Цвет кристаллов варьировал от темно-коричневого, почти черного при содержании 6 мас. % Fe до коричневого (с оранжевыми и красными внутренними рефlekсами) при меньших содержаниях Fe. Кристаллы тесно ассоциировали с минералами меди, находящимися в них в форме включений, причем выделить полностью однофазные индивиды для анализа было крайне трудно. Максимально «чистые» отборки обнаруживают содержания меди 0.2—0.4 мас. %. Как будет показано ниже, коэффициенты сокристаллизации Cr и V в сфалерите и халькопирите близки, поэтому небольшая примесь Cu в сфалерите не может заметно повлиять на результаты. Кубические блоки галенита (Gn) достигали 2.5 мм. Галенит не относится к минералам железа и поэтому детально не изучается в настоящей работе. Однако следует отметить, что его исследование, проводимое с другими целями, в подобных системах может натолкнуться на трудности, связанные с его очень тесными отношениями с сульфидами меди. Часто поверхности расколотых по спайности или блочным границам кристаллов Gn обнаруживали характерный желтоватый или красноватый отлив, говорящий о пленочной примеси халькопирита. Содержания меди в тщательно отобранных кристаллах Gn были повышены и непостоянны (от 0.3 до 5.0 мас. % в разных пробах). Халькопирит (Cp) образовывал пластинчатые кристаллы латунного цвета с красным, голубым или зеленым отливом, часто с характерной побежалостью. Размер кристаллов Cp до 1 мм. Более редкий борнит (Bor), диагностированный в оп. 10 и 11, отличался от Cp неравномерным темно-зеленым налетом, всегда присутствующим на пластинках борнита вследствие быстрого и довольно глубокого окисления его поверхности.

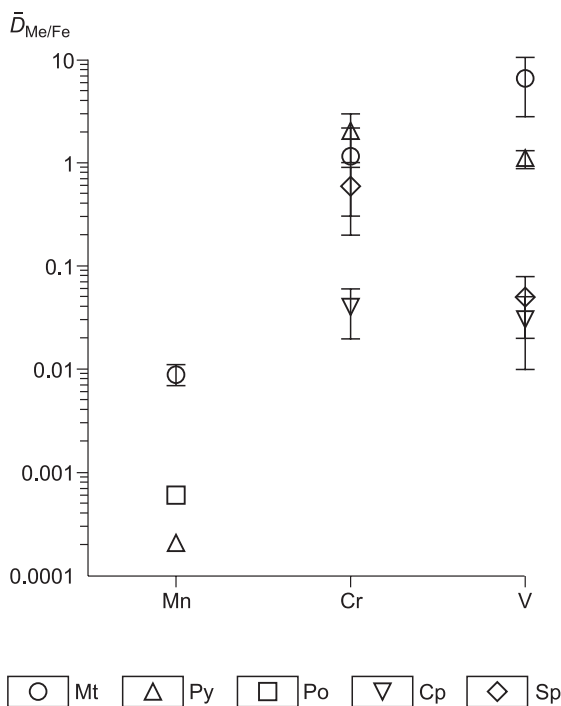
В табл. 2 представлены результаты определения содержаний элементов в кристаллах и захваченных ловушками флюидах, а также коэффициенты распределения и коэффициенты сокристаллизации хрома и ванадия в различных минеральных ассоциациях. Можно видеть, что Cr и V характеризуются близкими величинами $D_{Me/Fe}$ при кристаллизации сульфидов — пирита, халькопирита, сфалерита — хотя в последнем случае, очевидно, имеется некоторое предпочтение Cr перед V. Для магнетита величина $D_{Cr/Fe}$ заметно ниже $D_{V/Fe}$, причем в первом случае коэффициент D понижен для Mt, находящегося в ассоциации с Hm, по сравнению с «чистым» магнетитом. В случае V отброшено «выпадающее» значение для Sp с 2.3 мас. % Fe (оп. 7), выходящее за пределы 3σ . Во всех других случаях не было статистических оснований для исключения каких-либо значений. Согласно табл. 2, отклонения D от среднего для минерала в различных ассоциациях в основном составляют 50—80 %, что мы полагаем приемлемым, по крайней мере, для анализа тенденций в распределении изучаемых ЭПВ. Следует иметь в виду, что только аналитическая ошибка определения Cr и V дает вклад в погрешность индивидуальных $D \pm 30$ отн. % (по правилу сложения ошибок). Экспериментальную погрешность оценить трудно. Наиболее значимыми источниками представляются недостаточная чистота отборки минерала в сложных ассоциациях и эффект поверхностного обогащения кристаллов примесью на уровне низких содержаний [Таусон и др., 2015a]. Мы предприняли все возможные усилия для исключения этих факторов, но точная оценка их вклада должна быть предметом отдельной работы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разделение Cr, V, Fe и Mn в геохимических процессах. На рисунке сравниваются средние значения коэффициентов сокристаллизации, полученные в настоящей работе, и средние D для Mn в магнетите, пирите и пирротине по данным статьи [Таусон и др., 2015a].

$D_{Mn/Fe}$ ниже по сравнению с $D_{Cr/Fe}$ и $D_{V/Fe}$ во всех случаях, включая магнетит, где Mn является совместимой примесью. Он не достигает даже минимальных значений, установленных для Cr и V в халькопирите (0.03—0.04). Отсюда следует, что осаждение магнетита и сульфидов железа не может сколько-нибудь существенно повлиять на эволюцию Mn в растворе и разделение Mn и Fe, тогда как кристаллизация магнетита и пирита может способствовать снижению содержания Cr и V в растворе относительно Fe. Кристаллизация железистого сфалерита и халькопирита мало отразится на соотношении рассматриваемых элементов во флюиде, хотя Fe-сфалерит будет в определенной мере способствовать разделению Cr и V, обогащаясь первым относительно второго. Напомним, что сфалерит является одним из ведущих минералов как «черных курильщиков», так и вулканогенных месторождений массивных сульфидов [Wohlgemuth-Ueberwasser et al., 2015].

В табл. 3 представлены так называемые «парные» коэффициенты сокристаллизации, т. е. D сокристаллизующихся примесных элементов. Данные по Mn в магнетите и пирите взяты из работы [Таусон и др., 2015a]. Полученные результаты показывают, что хром и ванадий могут эффективно разделяться в гидротермальном процессе в присутствии магнетита. С другой стороны, воздействие постмагматических растворов может существенно изменить соотношение элементов в магнетите в сторону



Средние значения коэффициентов сокристаллизации Me/Fe для Cr и V (наст. работа) и Mn [Таусон и др., 2015a].

Mt — магнетит, Py — пирит, Po — пирротин, Cr — халькопирит, Sp — сфалерит (Fe-содержащий). $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ кбар}$, растворы на основе хлорида аммония.

обогащения его V по отношению к Cr и особенно к Mn ($D_{V/Cr} = 5.5$, $D_{V/Mn} = 660$). Данные по $D_{Me/Fe}$ представляют интерес ввиду возможности использования Cr и V как индикаторов природы магнетита и типа содержащего его рудного месторождения [Huang et al., 2013; Nadoll et al., 2014]. В частности, возникает вопрос, могут ли шпинели или другие оксиды с сопоставимыми концентрациями Mn, V и Cr образоваться в гидротермальном процессе. В условиях относительно высоких ступеней метаморфизма, например, верхней амфиболитовой фации [Höller, Stumpel, 1995] в некоторых случаях в метаморфизме осадочных пород принимали участие высокомарганцовистые растворы. Объединяя наши данные по коэффициентам сокристаллизации с результатами анализа шпинелей в работе [Höller, Stumpel, 1995], можно оценить соотношения элементов в таком растворе: (Mn/

$Fe)^{aq} = 20$; $(V/Mn)^{aq} = 0.01$; $(Cr/Mn)^{aq} = 0.06$; $(V/Fe)^{aq} = 0.24$; $(Cr/Fe)^{aq} = 1.25$. Подобные условия возникают достаточно редко [Koneva, 1997], и здесь, вероятно, действует совокупность факторов, из которых не последняя роль принадлежит редокс-потенциалу и присутствию свободного углерода (графита). Таким образом, ответ на поставленный выше вопрос, в принципе, положительный, но при условии, что растворы при метаморфизме были сильно обогащены Mn относительно Fe, а также характеризовались сопоставимыми с Fe содержаниями V и Cr. Гораздо больше распространен случай, когда эти элементы являются микрокомпонентами флюидов. Для сульфидно-магнетитового месторождения Цихай (Cihai) на Тянь-Шане (северо-запад Китая) предполагается образование магнетита из магматогенного гидротермального флюида [Huang et al., 2013]. Представленные в цитируемой работе результаты ЛА-ИСП-МС анализов шести проб магнетита из этого месторождения позволяют, используя полученные нами данные по коэффициентам сокристаллизации, оценить соотношения элементов в рудообразующем флюиде: $Mn/Fe = 0.29 \pm 0.07$; $V/Fe = (8.5 \pm 3.9) \cdot 10^{-6}$; $Cr/Fe = (6.0 \pm 1.1) \cdot 10^{-6}$. Как видим, Mn сопоставим по содержанию с Fe, составляя треть от него, тогда как V и Cr являются типичными микрокомпонентами флюида, составляющими миллионные доли содержания железа. Интересно отметить, что близость содержаний V и Cr во флюиде не следует напрямую из данных по химическому составу образованных из него магнетитов, в которых V превосходит Cr в среднем в 8 раз.

ЭПВ и их отношения как геохимические индикаторы. Хром входит в число элементов-индикаторов, позволяющих распознавать различные типы сульфидной минерализации [Lett, 2001]. Поэтому важно знать, какие рудные минералы наиболее эффективны как концентраторы хрома. Среди минералов, изученных в настоящей работе, магнетит и пирит характеризуются наибольшими коэффициентами сокристаллизации $D_{Me/Fe}$ как Cr, так и V. Для них же отмечаются наибольшие коэффициенты распределения минерал/раствор (см. табл. 2). Неожиданными выглядят низкие значения $D_{Me/Fe}$ для халькопирита, поскольку Fe^{3+} в нем с большим основанием может рассматриваться как обменный катион для Cr^{3+} и V^{3+} , чем Fe^{2+} в сфалерите и пирите. Присутствие хрома в сульфидных гидротермальных системах в форме Cr(III) подтверждено методом РФЭС [Арсентьев и др., 2015]. В такой форме он входит в состав поверхностных фаз, образующихся на пирите и магнетите в различных условиях при восстановлении Cr(VI) [Mullet et al., 2007; Таусон и др., 2014]. Это возвращает нас к проблеме распределения зарядовых состояний катионов в $CuFeS_2$ [Mikhlin et al., 2005].

Таблица 3. Средние валовые коэффициенты сокристаллизации примесных элементов группы железа в Fe-содержащих минералах при 450 °C и давлении 1 кбар

Минерал	$\bar{D}_{V/Cr}$	$\bar{D}_{V/Mn}$	$\bar{D}_{Cr/Mn}$
Магнетит	5.5	660	120
Пирит	0.6	5500	10000
Халькопирит	0.8	Не опр.	Не опр.
Сфалерит (Zn, Fe)S	0.1	»	»

Примечание. Не опр. — не определяли.

Считают, что Cr и V вместе с рядом других микроэлементов, таких как Ti, U, Ba, Sn и W, присутствуют в пирите исключительно в составе микровключений [Large et al., 2014, p. 210]. Но в таком случае, величины D Cr и V не были бы относительно постоянными, а коэффициенты распределения пирит—раствор столь высокими (см. табл. 2). Мы полагаем, что близкая к октаэдрической координация атомов Cr и V в пирите предпочтительнее тетраэдрической в сфалерите и халькопирите, а баланс валентностей при замещении 2Fe^{2+} на Me^{3+} может быть достигнут за счет присутствующих в системе одновалентных катионов (K^+ , Cu^+). Это важный вопрос, поскольку Cr в осадочном пирите рассматривается как один из маркеров эволюции океана со времени докембрия, а большинство редокс-чувствительных элементов концентрируются именно в раннем осадочном пирите [Huerta-Diaz, Morse, 1992]. Поэтому полученные в настоящей работе данные могут быть полезны для реконструкции эволюции химического состава воды Мирового океана в различные геологические эпохи по микроэлементному составу пирита [Large et al., 2014]. Однако такого рода исследования должны сопровождаться изучением концентрирования микроэлементов дефектами реальной структуры и поверхностью кристаллов пирита [Таусон и др., 2015б]. Нельзя исключать и того, что Cr и V являются совместимыми в пирите при параметрах гидротермального процесса, оставаясь несовместимыми в осадочной обстановке. Заслуживает внимания и эффект двойственности распределения примеси [Таусон и др., 2011].

Ванадий и хром как переходные металлы переменной валентности являются также индикаторами окислительной обстановки рудообразования [Barnes, Fiorentini, 2012]. Согласно нашим предварительным данным, $D_{\text{Me/Fe}}$ обоих элементов возрастают для гематита. Данные, приведенные в табл. 1 и 2, говорят о том, что влияние летучести кислорода на коэффициент сокристаллизации может быть существенным, по крайней мере для Cr, обнаруживающего явное снижение D в магнетите при переходе к ассоциации $\text{Mt}+\text{Hm}$. Известно сильное понижение коэффициента распределения V в системе шпинель—расплав с ростом f_{O_2} . Это связывают с доминированием в шпинелях V^{3+} при низких f_{O_2} и V^{4+} при высоких, на уровне буфера НМ [Parike et al., 2005]. Возможно, в гидротермальных условиях подобная ситуация имеет место в случае хрома. Этот вопрос требует дополнительного исследования.

Содержания «малых» элементов группы железа могут явиться важными дополнительными критериями диагностики древних месторождений марганцевых руд, для которых связь в прошлом с центрами спрединга утрачена. В этом случае единственными критериями генезиса (гидротермальный или гидrogenный) становятся петрографические и геохимические характеристики [Boström, 1983], среди которых соотношения ЭПВ играют не последнюю роль.

Условия и ограничения применимости D и K_p ЭПВ. Как показано выше, коэффициенты сокристаллизации элементов переменной валентности могут быть использованы при анализе распределения микроэлементов в полиминеральных системах. Они сохраняют относительное постоянство (коэффициенты вариации 20—70 %), тогда как обычные валовые коэффициенты распределения обнаруживают большой разброс (коэффициенты вариации 50—170 %) и мало пригодны для количественного геохимического анализа. Заметим, что подавляющее большинство работ как отечественных, так и зарубежных рассматривает только K_p в качестве параметра, определяющего геохимическую совместимость элемента в том или ином минерале. Однако ясно, что по крайней мере для ЭПВ такая оценка является в лучшем случае качественной. Коэффициенты распределения зависят от многих факторов: атомных радиусов элементов, кристаллохимической позиции (величины энергии стабилизации кристаллическим полем), фугитивности кислорода и зависящей от нее валентности элемента в обеих средах, его состояния в растворе (величины закомплексованности). В этой связи парные коэффициенты сокристаллизации химически близких примесных элементов, менее зависимые от условий, представляются более привлекательными геохимическими характеристиками. Ранее это было показано экспериментально на примере ряда рудных минералов, в частности, сфалерита с примесями Mn и Fe [Чернышев, 1984]. Однако и они в случае ЭПВ, особенно в области микроконцентраций элементов, могут испытывать значительные вариации. Нетрудно понять, почему это происходит, взяв в качестве примера какой-либо легковосстанавливаемый элемент, скажем ртуть. При понижении парциального давления кислорода и повышении температуры роль преобладающей формы ртути в растворе переходит от Hg^{2+} к Hg_{aq}^0 . Последняя будет восприниматься кристаллом (сфалерита, галенита), обменивающимся катионом с раствором, как полностью закомплексованная форма. И хотя валовое содержание Hg в растворе останется прежним, K_p и D ртути при сокристаллизации с Zn или Pb в сфалерите или галените сильно изменятся [Урусов и др., 1997; Tauson et al., 2005]. Речь идет о порядках величины, поэтому наблюдаемые в настоящей работе вариации D выглядят вполне умеренными. Напомним, что мы рассматриваем именно валовые K_p и D , а не соответствующие коэффициенты для отдельных химических форм элементов. Поэтому мы не можем говорить о выявлении строго количественных закономерностей поведения этих элементов в любых условиях, а лишь о возможном объяснении некоторых геохимических фактов и наблюдений и предпочтительном использовании при этом коэффициентов сокристаллизации в сравнении с традиционными ва-

ловыми коэффициентами распределения кристалл—раствор. Такую возможность предоставляют особенности химических свойств самого элемента, определяющие его поведение наряду с физико-химическими условиями в системе.

ВЫВОДЫ

1. Полученные результаты показывают, что Cr, V и Mn могут эффективно разделяться в гидротермальном процессе в присутствии магнетита, а воздействие поздних (постмагматических) растворов может заметно изменить соотношение элементов в сторону обогащения магнетита и пирита ванадием по отношению к хрому и особенно к марганцу. Это важно для определения природы магнетита и типа содержащего его рудного месторождения, а также типа сульфидной минерализации и окислительной обстановки рудообразования. Среди изученных в настоящей работе минералов магнетит и пирит характеризуются наибольшими коэффициентами сокристаллизации $D_{Me/Fe}$ как хрома, так и ванадия. Для них же отмечаются наибольшие коэффициенты распределения минерал/раствор. Образование халькопирита не эффективно для разделения элементов по причине довольно низких и близких для Cr и V значений $D_{Me/Fe}$. Кристаллизация железистого сфалерита может способствовать, хотя и слабо, разделению V и Cr.

2. Полученные данные применимы для реконструкции химического состава палеорастворов, в частности, метаморфических. Шпинели с сопоставимыми концентрациями Mn, V и Cr, в принципе, могут образоваться при участии таких растворов, но при условии, что последние сильно обогащены Mn относительно Fe и характеризуются сравнимыми с Fe содержаниями V и Cr. В железорудных месторождениях с сульфидами образующий магнетит гидротермальный флюид содержит миллионные доли V и Cr относительно Fe, при этом содержание в нем марганца может иметь тот же порядок величины, что и железа. Полученные данные могут быть полезны при реконструкции эволюции химического состава Мирового океана в различные геологические эпохи по микроэлементному составу пирита. Влияние летучести кислорода на коэффициенты сокристаллизации нуждается в специальном исследовании.

3. Валовой коэффициент распределения элементов переменной валентности между минералом и гидротермальным раствором варьирует в широких пределах даже при постоянных P , T -параметрах и составе раствора и применим лишь для качественных оценок «совместимости» элементов. По сравнению с ним валовой коэффициент сокристаллизации имеет примерно в 3 раза меньший коэффициент вариации и предпочтителен при анализе разделения элементов в гетерогенных флюидно-минеральных системах.

Авторы выражают признательность Д.Н. Бабкину за участие в постановке экспериментов, а также Т.М. Пастушковой, Т.М. Вороновой, Е.В. Савенковой и А.П. Чебыкину за помощь в аналитической части работы. Критические замечания двух анонимных рецензентов способствовали улучшению рукописи.

В работе использовалось оборудование ЦКП изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН и ЦКП «Ультрамикроанализ» ЛИИ СО РАН.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (гранты 16-05-00104, 15-05-00612, 15-05-05767).

ЛИТЕРАТУРА

Арсентьев К.Ю., Таусон В.Л., Липко С.В. Явления агрегации нанофаз и фазовой сегрегации микроэлементов на поверхности кристаллов рудных минералов в многокомпонентных гидротермальных системах // Вопросы естествознания, 2015, № 2, вып. 6, с. 14—18.

Таусон В.Л., Смагунов Н.В. Влияние элементов-спутников золота на его поведение в системе Fe—S—водно-солевой раствор при температуре 450 °C и давлении 100 МПа // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (3), с. 667—674.

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., Липко С.В., Смагунов Н.В., Арсентьев К.Ю., Логинов Б.А. Влияние поверхностных нанофаз на процессы образования кристаллов в многофазных минеральных системах // ДАН, 2014, т. 455, № 2, с. 210—215.

Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Об использовании коэффициентов сокристаллизации изоморфных примесей для определения концентраций элементов в рудоносных растворах (на примере Mn/Fe-отношения в магнетите) // Геология и геофизика, 2015а, т. 56 (8), с. 1441—1447.

Таусон В.Л., Акимов В.В., Липко С.В., Спиридонов А.М., Будяк А.Е., Белозерова О.Ю., Смагунов Н.В. Типоморфизм пирита месторождения Сухой Лог (Восточная Сибирь) // Геология и геофизика, 2015б, т. 56 (10), с. 1773—1792.

Урусов В.С. Энергетическая формулировка задачи равновесной сокристаллизации из водного раствора // Геохимия, 1980, № 5, с. 627—644.

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

Чернышев Л.В. К теории гидротермальных равновесий минералов переменного состава // Геохимия, 1980, № 6, с. 787—797.

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

Barnes S.J., Fiorentini M.L. Komatiite magmas and sulfide nickel deposits: A comparison of variably endowed Archean terrains // Econ. Geol., 2012, v. 107, № 5, p. 755—780.

Boström K. Genesis of ferromanganese deposits — diagnostic criteria for recent and old deposits // Hydrothermal processes at seafloor spreading centres / Eds. P.A.Rona et al., NY, Plenum Press, 1983, p. 473—490.

Höller W., Stumpel E.F. Cr-V oxides from the Rampura Agucha Pb-Zn-(Ag) deposit, Rajasthan, India // Can. Miner., 1995, v. 33, p. 745—752.

Huang X.-W., Zhou M.-F., Qi L., Gao J.-F., Wang Y.-W. Re-Os isotopic ages of pyrite and chemical composition of magnetite from the Cihai magmatic-hydrothermal Fe deposit, NW China // Miner. Deposita, 2013, v. 48, p. 925—946.

Huerta-Diaz M.A., Morse J.W. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, v. 56, p. 2681—2702.

Koneva A.A. Cr-V-manganospinel in metamorphic rocks, Lake Baikal, Russia // Miner. Mag., 1997, v. 61, p. 145—148.

Large R.R., Haplin J.A., Danyushevsky L.V., Maslennikov V.V., Bull S.W., Long J.A., Gregory D.D., Lounejeva E., Lyons T.W., Sack P.J., McGoldrick P.J., Calver C.R. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution // Earth Planet. Sci. Lett., 2014, v. 389, p. 209—220.

Lett R.E. Geochemical signatures around massive sulphide deposits in southern British Columbia, Canada // Geol. Soc. London Spec. Pub., 2001, v. 185, p. 301—321.

Mikhlin Yu., Tomashevich Ye., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R. A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu_3FeS_4 , and chalcopyrite, CuFeS_2 // J. Electron Spect. Relat. Phenom., 2005, v. 142, № 1, p. 83—88.

Mullet M., Demoisson F., Humbert B., Michot L.J., Vantelon D. Aqueous Cr(VI) reduction by pyrite: Speciation and characterization of the solid phases by X-ray photoelectron, Raman and X-ray absorption spectroscopies // Geochim. Cosmochim. Acta, 2007, v. 71, p. 3257—3271.

Nadoll P., Angerer T., Mauk J.L., French D., Walshe J. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review // Ore Geol. Rev., 2014, v. 61, p. 1—32.

Papike J.J., Karner J.M., Shearer C.K. Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts // Amer. Miner., 2005, v. 90, p. 277—290.

Tauson V.L., Parkhomenko I.Yu., Babkin D.N., Men'shikov V.I., Lustenberg E.E. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study // Eur. J. Mineral., 2005, v.17, № 4, p. 599—610.

Wohlgenuth-Ueberwasser C.C., Viljoen F., Petersen S., Vorster C. Distribution and solubility limits of trace elements in hydrothermal black smoker sulfides: An in-situ LA-ICP-MS study // Geochim. Cosmochim. Acta, 2015, v. 159, p. 16—41.

*Рекомендована к печати 6 декабря 2016 г.
Ю.Н. Пальяновым*

*Поступила в редакцию 4 марта 2016 г.,
после доработки — 15 сентября 2016 г.*