

УДК 550.89+550.42

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШИРОКОГО КРУГА ТИПОМОРФНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАГНЕТИТЕ, ГЕМАТИТЕ И СФАЛЕРИТЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

В.Л. Таусон, С.В. Липко, Н.В. Смагунов, Д.Н. Бабкин, О.Ю. Белозерова

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

Методом термоградиентного гидротермального синтеза, сопряженного с внутренним пробоотбором флюида, при 450 °С и давлении 100 МПа изучено распределение широкого круга элементов в системах с магнетитом, гематитом и сфалеритом, определены соответствующие коэффициенты распределения и сокристаллизации, обобщены авторские и литературные данные по этим коэффициентам. Обоснована возможность получения воспроизводимых результатов по распределению элементов в системе минерал—раствор при одновременном присутствии многих типоморфных элементов, что существенно повышает эффективность эксперимента. Показано значительное преимущество использования коэффициентов сокристаллизации по сравнению с «обычными» коэффициентами распределения, выраженными отношением содержаний элемента-примеси в кристалле и в растворе (флюиде). С использованием коэффициентов сокристаллизации особенности поведения и сонахождения элементов в гидротермальных системах получают физико-химическое обоснование. Рассмотрены примеры поведения типоморфных элементов-примесей в сфалерите, подтверждающие теоретический анализ. По составам магнетита и гематита установлены основные (Fe, Mn, Zn, возможно, Cu) и второстепенные (Ti, V, Al и Co) компоненты минералообразующих растворов на гидротермальных месторождениях различного типа. Близость элементных составов магнетита и гематита не является доказательством их совместного образования из единого флюида, скорее наоборот, говорит об индивидуальности состава флюида, формировавшего каждый из минералов.

Распределение, сокристаллизация, элементы-примеси, магнетит, гематит, сфалерит, гидротермальные системы

DISTRIBUTION AND COCRYSTALLIZATION COEFFICIENTS OF A WIDE RANGE OF TYPOMORPHIC ELEMENTS IN MAGNETITE, HEMATITE, AND SPHALERITE IN HYDROTHERMAL SYSTEMS

V.L. Tauson, S.V. Lipko, N.V. Smagunov, D.N. Babkin, O.Yu. Belozerova

Distribution of a wide range of elements in the systems with magnetite, hematite and sphalerite is studied by the method of thermogradient hydrothermal synthesis combined with internal fluid sampling at 450 °C temperature and 100 MPa pressure. The distribution and cocrystallization coefficients are determined; the literature and original data on these coefficients are summarized. The possibility of obtaining the reproducible data on elements distribution in the mineral – solution system in the occurrence of many typomorphic elements is substantiated. This considerably increases the experiment efficiency. A significant advantage of using cocrystallization coefficients rather than “conventional” distribution coefficients expressed by the ratio of the element concentrations in crystal and solution (fluid) is shown. The features of behavior and occurrence of elements in hydrothermal systems are provided with physico-chemical evidence, through application of cocrystallization coefficients. The examples of the behavior of typomorphic trace elements in sphalerite are considered, which support the theoretical analysis. The major (Fe, Mn, Zn and possibly Cu) and secondary (Ti, V, Al, and Co) components of ore-forming solutions are estimated according to the compositions of magnetite and hematite from hydrothermal ore deposits of various types. The similarity in compositions of magnetite and hematite does not prove their coformation from a single fluid, quite the reverse, and this fact indicates different compositions of fluids from which the minerals were deposited.

Distribution, cocrystallization, trace elements, magnetite, hematite, sphalerite, hydrothermal systems

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных задач геохимии — установить, как ведут себя химические элементы в тех или иных физико-химических условиях. Несмотря на широкое применение новых аналитических методов и технологий, характер поведения элементов в эндогенных и экзогенных геохимических процессах остается во многом неясным. Большое число данных по распределению элементов получено для магматических систем с участием силикатных расплавов. Постмагматические гидротермальные системы оказались обде-

© Таусон В.Л., Липко С.В., Смагунов Н.В., Бабкин Д.Н., Белозерова О.Ю., 2023

✉ e-mail: vltauson@igc.irk.ru

ленными вниманием исследователей. В практическом плане это привело к слабой разработанности механизмов концентрирования редких и рассеянных элементов в рудных месторождениях гидротермального генезиса. Информация о составе формировавших их флюидов крайне ограничена, поскольку неизменные образцы таких флюидов редки и малодоступны, особенно для ранней Земли и ее глубинных зон, а другие оценки являются в лучшем случае полуколичественными [Van Hinsberg et al., 2010]. Использование типохимических особенностей минералов для определения состава палеофлюидов до сих пор носило в основном качественный характер. Из-за отсутствия экспериментальных данных нередко трудно определить, индикатором присутствия каких элементов во флюиде может быть тот или иной минерал. С другой стороны, геохимические связи между элементами обычно обосновываются только статистикой, что не обеспечивает понимания их физико-химической природы, а значит, ограничивает прогностические возможности.

Магнетит с его способностью принимать в структуру катионы в разных валентных формах (I, II, III, IV) на две популярные в кристаллографии минералов структурные позиции — тетраэдрическую и октаэдрическую, считается идеальным минералом-индикатором состава и условий геохимической среды [Canil et al., 2016]. И это не только благодаря изоморфным возможностям, но и широкой распространенности его как акцессорного минерала в породах от магматических до осадочных формаций, достаточно высоких плотности и твердости, обеспечивающих его сохранность и возможность выделения из осадочных систем. Элементы-примеси в магнетите применяются при построении так называемых дискриминантных диаграмм, поля которых отвечают определенным геохимическим обстановкам и генетическим типам руд и месторождений [Dupuis, Beaudoin, 2011].

Гематит — характерный минерал эпигенетических обстановок, часто образуется в результате окисления магнетита. Генезис гематита и его взаимоотношения с магнетитом не всегда очевидны, и распределение общих для них микроэлементов может оказаться решающим типохимическим признаком.

Сфалерит, благодаря значительным изоморфным возможностям по многим элементам-примесям и широкой распространенности в сульфидных рудных месторождениях, представляется одним из наиболее перспективных минералов-индикаторов состава рудообразующих флюидов.

Главными индикаторными элементами магнетита считают Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Zn и Ga [Nadoll et al., 2014]. Из них только для Mn и Zn имеется достаточно полная информация по сокристаллизации в магнетите, представленная в работе Э.С. Илтона и Х.П. Эйгстера [Ilton, Eugster, 1989]. Изученный ими температурный интервал (600—800 °С) превышает область параметров существования «традиционных» гидротермальных систем (≤ 400 —500 °С). Позднее нами были получены данные по сокристаллизации Mn, Cr и V с Fe в магнетите в различных минеральных ассоциациях при 450 и 500 °С [Таусон и др., 2015, 2017]. Аналогичных работ по гематиту в литературе обнаружить не удалось, как и данных по распределению и сокристаллизации редкоземельных элементов (РЗЭ) в гидротермальных системах с магнетитом и гематитом. Данные для основных типоморфных элементов в ZnS ограничиваются Mn и Fe, распределение которых изучал Л.В. Чернышев [1984] при 400 и 500 °С.

Настоящая работа посвящена обобщению имеющейся информации по распределению и сокристаллизации следовых элементов (trace elements, TE) в гидротермальных системах и включает полученные в последнее время данные по Al, элементам группы железа и некоторым РЗЭ в магнетите и гематите, а также оригинальные результаты экспериментов по типоморфным элементам-примесям в сфалерите.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И АНАЛИЗА

Эксперименты выполнены методом термоградиентного гидротермального синтеза при 450 °С и 100 МПа (1 кбар) с использованием внутреннего пробоотбора для определения состава высокотемпературного флюида. Условия опытов и используемая аппаратура детально описаны в наших предыдущих работах [Таусон и др., 2015; Tauson et al., 2018; Smagunov et al., 2021]. Графическая схема эксперимента представлена в статье [Tauson et al., 2018]. Опыты проведены в пассивированных титановых (BT-8) сосудах (вкладышах) с титановыми ловушками, закрепленными в верхней части вкладыша, в течение 24 сут. В первые 4 сут поддерживали изотермический режим для гомогенизации системы, в последующие 20 сут создавали температурный перепад 15 °С по внешней стенке автоклава. Применяли автоклавы конструкции Института кристаллографии РАН объемом ~200 см³. Реальный градиент температуры в титановых реакционных контейнерах был не более 0.1 град/см. Опыты заканчивали закалкой сосудов в холодной проточной воде со скоростью ~5 град/с. После вскрытия вкладышей элементы полностью извлекали из ловушки с помощью промывания ее царской водкой и анализировали полученные растворы методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Элементы в растворах определялись с точностью ± 5 —10 % отн. Опыты с магнетитом и гематитом проведены при fugitivности кислорода, близкой или точно соответствующей магнетит-гематитовому буферу ($-lgf_{O_2} = 21.6$ бар). Основными компонентами шихты были Fe₂O₃ или Fe₂O₃ + FeO (реже Fe), примеси в количестве 0.1 либо 0.25 мас. % от веса шихты (5 г) вводили в форме оксида ТЕШ

(Al, Mn, V, Cr), ТЕII (Co, Ni, Cu, Zn) и ТЕIV (Ti). Для сфалерита вопрос влияния фугитивности серы изучали в отдельной серии опытов. Минерализующие растворы готовили на основе хлорида аммония (5 или 10 мас. %), при синтезе сфалерита дополнительно использовали раствор 8 % NH_4Cl + 2 % HCl с целью получить более «кислую» среду; в отдельные опыты добавляли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для понижения активности S_2 (1.4 % в шихте или ~0.3 % в растворе). Все изучаемые элементы присутствовали в шихте совместно. РЗЭ изучали в отдельной серии экспериментов на примере четырех «модельных» элементов, которые вводили в шихту в форме ТЕIII (Eu, Er и Yb) и ТЕIV (Ce).

Использование ростовой схемы опытов позволило получить достаточно крупные кристаллы для анализа их методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС). Достижение стационарных (квазиравновесных) условий роста с реально небольшим градиентом температуры позволило синтезировать кристаллы с достаточно равномерным распределением ТЕ в объеме [Smagunov et al., 2021].

При анализе продуктов опытов использовали методы ААС, РСМА, ИСП-МС и ЛА-ИСП-МС. Последний из указанных методов анализа применяли на тех же кристаллах, вмонтированных в эпоксидные пашки и хорошо отполированных, которые анализировали методом РСМА. Методика аналитического эксперимента подробно описана в работе [Smagunov et al., 2021]. При определении концентраций элементов методом ЛА-ИСП-МС применяли стандартные образцы NIST 610 и NIST 612. Использовали следующую аппаратуру: микрозонд Superprobe JXA-8200 (JEOL, Япония), атомно-абсорбционные спектрометры Perkin-Elmer Model 403, 503, Analyst 800 (США) и РА-915+ (РФ), масс-спектрометрические системы Agilent 7500ce и Perkin-Elmer NexION 300D с платформой лазерной абляции NWR-213 (США). В настоящей работе рассматриваются только объемные содержания ТЕ; эффекты поверхностного обогащения и двойственные коэффициенты распределения были детально рассмотрены в предыдущих работах, где представлены соответствующие аналитические средства для их изучения [Таусон и др., 2015; Tauson et al., 2018; Smagunov et al., 2021].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Магнетит и гематит. В экспериментах синтезированы кристаллы магнетита до 3 мм и гематита до 1 мм (рис. 1); последние, как правило, образовывали сростки до 4 мм в диаметре. В двух опытах получены твердые растворы системы магнетит—треворит (NiFe_2O_4): информация по ним приведена в работе [Smagunov et al., 2021] и здесь не рассматривается.

Значения коэффициентов распределения и сокристаллизации при 450 °С и давлении 1 кбар приведены в табл. 1: для Al и элементов группы Fe — по данным [Таусон и др., 2015, 2017; Smagunov et al., 2021], для РЗЭ и благородных металлов (БМ) — по данным экспериментов, описанных в работах [Таусон и др., 2012, 2016; Tauson et al., 2018].

Напомним, что в настоящей работе рассматриваются только «объемные» или структурные коэффициенты распределения и сокристаллизации. На рисунке 2 данные табл. 1 отображены графически.

Элементы образуют следующие ряды совместимости в магнетите и гематите (по коэффициенту распределения $D^{s/aq}$):

Mt — V(540)>Ni(330)>Al(260)>Cr(140)>Co(19)>Pd(2.6)>Ti(1.6)>Au(1.0)>Mn(0.3)>Zn(0.13)>Yb(0.02)>Er(0.007)>Eu(0.0014)>Cu(0.001)>Ce(0.0007);

Hem — V(1200)>Al(610)>Ti(31)>Pd(10.9)>Cr(9.8)>Ni(7.7)>Au(4.3)>Yb(0.6)>Co,Er(0.2)>Eu(0.03)>Cu(0.01)>Ce(0.007)>Mn(0.005)>Zn(0.0005).

Аналогичные ряды понижения коэффициента сокристаллизации ($D_{\text{TE/Fe}}$):

Mt — V(6.6)>Al(5.3)>Ni(3.0)>Cr(1.2)>Co(0.16)>Pd(0.1)>Ti(0.014)>Mn(0.009)>Au(0.005)>Zn(0.0017)>Yb(0.0002)>Er(0.0001)>Cu, Eu(0.00002)>Ce(0.00001);

Hem — Al(7.5)>V(6.1)>Ti, Pd(0.4)>Au(0.1)>Cr(0.08)>Ni(0.04)>Yb(0.005)>Er(0.007)>Co(0.001)>Eu(0.0002)>Cu(0.00007)>Ce(0.00003)>Mn(0.00002)>Zn(0.00001).



Рис. 1. Синтезированные кристаллы гематита (а) и магнетита (б) — основные габитусные формы.

Таблица 1. «Истинные» (структурные) коэффициенты сокристаллизации ($D_{TE/Fe}$) и распределения кристалл—раствор ($D^{s/aq}$) элементов-примесей в магнетите и гематите в системах минерал—гидротермальный флюид при 450 °С и давлении 1 кбар

Элемент	Минерал	$D_{TE/Fe} \pm \Delta^*$	$D^{s/aq} \pm \Delta^*$	Источник данных
Элементы группы железа и алюминий				
Ti	Магнетит	$(1.4 \pm 0.9) \cdot 10^{-2}$	1.6 ± 1.6	[Таусон и др., 2015, 2017; Smagunov et al., 2021]
	Гематит	0.4 ± 0.3	31 ± 28	
V	Магнетит	6.6 ± 3.8	540	
	Гематит	6.1 ± 5.9	1200	
Cr	Магнетит	1.2 ± 1	140	
	Гематит	$(7.5 \pm 6) \cdot 10^{-2}$	9.8 ± 8	
Mn	Магнетит	$(9 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	0.3 ± 0.1	
	Гематит	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$4.8 \cdot 10^{-3}$	
Co	Магнетит	0.16 ± 0.07	19 ± 17	
	Гематит	$(1.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$	0.2 ± 0.1	
Ni	Магнетит	3.0 ± 1.5	330 ± 250	
	Гематит	$(4 \pm 3) \cdot 10^{-2}$	7.7	
Cu	Магнетит	$(1.9 \pm 1.6) \cdot 10^{-5}$	$(9.1 \pm 2.3) \cdot 10^{-4}$	
	Гематит	$7.1 \cdot 10^{-5}$	0.01	
Zn	Магнетит	$(1.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-3}$	0.13 ± 0.04	
	Гематит	$(1.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	
Al	Магнетит	5.3 ± 4	260 ± 210	
	Гематит	7.5 ± 7	610 ± 190	
Редкоземельные элементы				
Ce	Магнетит	10^{-5}	$7 \cdot 10^{-4}$	[Tauson et al., 2018]
	Гематит	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	
Eu	Магнетит	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	
	Гематит	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	
Er	Магнетит	10^{-4}	$6.8 \cdot 10^{-3}$	
	Гематит	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.21	
Yb	Магнетит	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	
	Гематит	$5 \cdot 10^{-3}$	0.64	
Благородные металлы				
Au	Магнетит	$(5.3 \pm 1.9) \cdot 10^{-3}$	1.0 ± 0.3	[Таусон и др., 2012, 2016; Tauson et al., 2018]
	Гематит	0.1	4.3	
Pd	Магнетит	0.1	2.6	
	Гематит	0.4	10.9	

* Погрешность рассчитывали для уровня значимости 0.90 при числе экспериментов $n > 3$ и 0.8 при $n = 3$, при $n = 2$ принимали среднее значение, без указания ошибки.

Хорошо совместимые элементы в гидротермальном магнетите — V, Ni, Al и Cr — характеризуются коэффициентами распределения >100 и сокристаллизации >1 . Ti на грани совместимости, учитывая значительную погрешность определения и низкий уровень содержания [Smagunov et al., 2021]; Mn, Zn, Cu и PЗЭ — однозначно несовместимые. Когерентность БМ (Pd, Au) несколько неожиданна; эти элементы обычно не рассматриваются в качестве характерных примесей в магнетите. Проявляется четкая тенденция повышения коэффициентов для тяжелых PЗЭ (Yb, Er) по сравнению с более легкими (Ce, Eu).

Для гематита картина схожая, но не идентичная. Здесь Ti становится совместимым, дополняя список подобных элементов (V, Al, Pd, Cr, Ni, Au), а Co переходит в разряд некогерентных. Mn и Zn экстремально некогерентны и имеют самые низкие коэффициенты сокристаллизации. PЗЭ остаются несовместимыми, но в меньшей степени, чем в магнетите, и тенденция повышения коэффициентов для тяжелых PЗЭ сохраняется. БМ когерентны в гематите и имеют сравнительно высокие коэффициенты сокристаллизации.

При сравнении коэффициента распределения с аналогичной величиной для магматических систем (равновесие магнетит—силикатный расплав) обращает на себя внимание неожиданная когерентность Al в гидротермальной системе ($D^{M/aq} = 260$) при его несовместимости в магматических системах ($D^{M/melt} = 0.1—0.2$). Напротив, Zn и Mn являются совместимыми элементами в магматическом магнетите ($D^{M/melt}$ от ~ 1 до ~ 100), но несовместимыми в гидротермальном ($D^{M/aq} = 0.1$ и 0.3 соответственно). Для других элементов наблюдается качественное согласие поведения в гидротермальных и магматических системах [Nadoll et al., 2014].

Полученные нами результаты полезно сопоставить с данными по коэффициентам сокристаллизации Mn, Zn и Cu в магнетите в гидротермальных условиях, полученными в работе [Ilton, Eugster, 1989] при

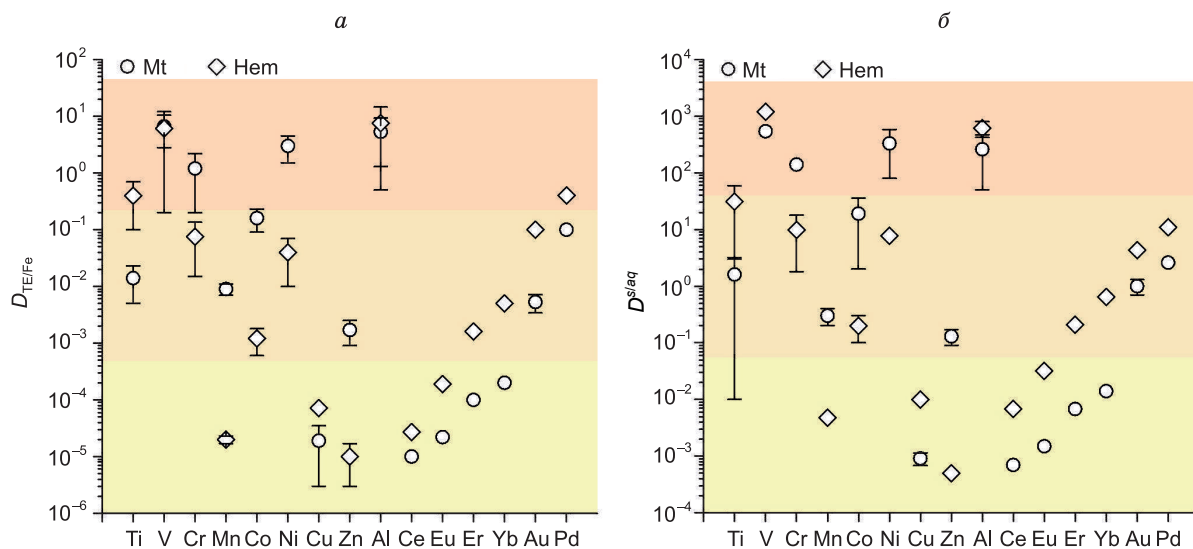


Рис. 2. Коэффициенты сокристаллизации (а) и коэффициенты распределения (б) элементов-примесей в системах магнетит (гематит)—гидротермальный раствор при 450 °С и 1 кбар.

Одинаковым цветом отмечены интервалы с близкими значениями коэффициентов.

более высоких температурах и давлении 2 кбар. Несмотря на совершенно разные схемы и условия эксперимента, составы растворов-минерализаторов и используемые аналитические методы, наблюдается вполне удовлетворительное согласие данных (рис. 3).

Это, с одной стороны, подтверждает устойчивость поведения коэффициента сокристаллизации в широком интервале температур (450—800 °С), а с другой, — говорит о слабой зависимости $D_{\text{TE/Fe}}$ от химических условий в системе, а также присутствия других элементов-примесей в магнетите. Ранее высказывали сомнения в применимости этих коэффициентов при наличии таких элементов, как Ti, Al и Cr [Ilton, Eugster, 1989], но в наших экспериментах эти элементы также вводились в систему и присутствовали в магнетите, как и другие элементы, причем Co и Ni — в довольно высоких концентрациях — до ~ 3 мас. % [Smagunov et al., 2021]. Cu демонстрирует низкий и не зависящий от температуры коэффициент сокристаллизации, но содержания структурной примеси Cu в магнетите также низки (3—17 мкг/г) и определены только методом ЛА-ИСП-МС. Хотя Cu, Mn и Zn являются микроэлементами в магнетите, из-за сильного фракционирования во флюидную фазу они могут быть, наряду с Fe, основными компонентами равновесного с магнетитом флюида.

Сфалерит. Сведения об условиях опытов по совмещенному с пробоотбором синтезу низкожелезистого сфалерита с основными примесными элементами представлены в табл. 2.

В зоне роста почти во всех опытах наблюдали только сфалерит, в основном кристаллы кубо-тетраэдрического габитуса, часто

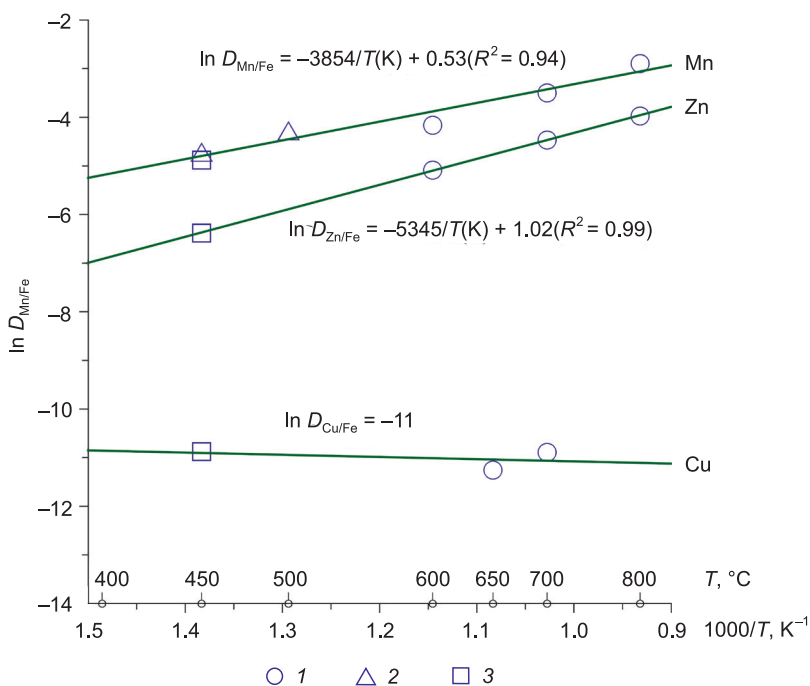


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов сокристаллизации Mn, Zn и Cu.

1 — [Ilton, Eugster, 1989]; 2 — [Таусон и др., 2015]; 3 — [Smagunov et al., 2021].

Таблица 2. Условия опытов по синтезу сфалерита с элементами-примесями и пробоотбором флюида при 450 °С и давлении 1 кбар

№ опыта	Состав шихты, мас. %									Состав раствора, мас. %	В ловушке после опыта	
	ZnS*	CdS	HgS	MnS	CoO	NiO	Fe	Ag	S		Zn, мас. %	pH
1	89.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.2	—	10 NH ₄ Cl	4.787	7.6
2	80.4	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	0.4	—	То же	2.022	7.3
3	73.2	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	0.4	—	»	0.547	7.5
4	83.8	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	6.0	—	5 NH ₄ Cl	1.593	7.9
5	79.4	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	1.4	—	То же	3.206	7.8
6	85.9	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	3.9	—	8 NH ₄ Cl + 2 HCl	2.415	6.8
7	78.6	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.2	—	То же	1.141	6.8
8	86.1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2.0	1.7	5 NH ₄ Cl	5.171	7.5
9**	76.8	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	1.5	3.1	То же	5.582	7.8
10	86.4	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	8 NH ₄ Cl + 2 HCl	8.188	6.6
11	77.4	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	0.9	3.1	То же	1.806	6.8
12	72.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	1.9	—	5 NH ₄ Cl	0.776	8.0
13	72.6	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	1.6	—	8 NH ₄ Cl + 2 HCl	0.922	9.7

* Навеска 5 г.

** Несколько кристаллов пирита совместно со сфалеритом в зоне роста.

сдвойникованные размером до 3 мм (рис. 4). Пирит в виде нескольких кристаллов обнаружен в зоне роста оп. 9 и мелких кристаллов — в шихте после опытов, что говорит о близости условий к равновесию сфалерит—пирит.

Результаты определения состава кристаллов методом РСМА представлены в табл. 3.

Рассчитанные по составам флюидов и кристаллов коэффициенты распределения и сокристаллизации при 450 °С и 1 кбар приведены в табл. 4, статистика данных по ним содержится в табл. 5. Результаты отображены графически на рис. 5, где для сравнения показаны полученные ранее данные по Au при тех же P, T -параметрах и составах раствора-минерализатора, но в более сложной многофазной системе [Lipko et al., 2020].

Вариации $D_{TE/Zn}$ оказываются наименьшими для Fe, Mn, Co и Cd, что делает эти элементы перспективными индикаторами состава флюида, хотя Cd обнаруживает заметное повышение D при $pH < 7$ (см. табл. 2, 4). Марганец является единственным несовместимым элементом в сфалерите из изученных типоморфных примесей, но его коэффициент сокристаллизации устойчив к условиям и мало изменяется ($v = 38\%$), ртуть же напротив, высоко когерентна в сфалерите, хотя ее содержание подвержено значительным колебаниям ($vD_{Hg/Zn} = 114\%$). Fe и Ni можно считать слабокогерентными в сфалерите. Как и в случае Mn, $D_{Fe/Zn}$ имеет относительно низкий коэффициент вариации ($v = 45\%$). Никель мало входит в сфалерит (≤ 460 мкг/г); возможно, он находится в растворе в форме Ni^{3+} , хотя по параметрам распределения очень близок к железу. Hg, Cd, Co и Ag можно считать высококогерентными в сфалерите. Относительно устойчивое поведение демонстрирует серебро при содержании от ~300 до ~700 мкг/г Ag, что может объясняться его вхождением в структуру сфалерита в этой области концентраций [Cook et al., 2009; Ye et al., 2011]. Однако корреляционный анализ по методу Пирсона с использованием данных табл. 3 обнаруживает отрицательные корреляции между всеми изучаемыми элементами и Zn, кроме Ag, которое значимо не коррелирует ни с одним из элементов.

На примере сфалерита можно подтвердить ранее сделанный на основе данных по магнетиту и гематиту вывод о преимуществе использования коэффициента сокристаллизации по сравнению с «обычным» коэффициентом распределения $D^{s/aq}$ [Smagunov et al., 2021]. Коэффициенты вариации $D_{TE/Zn}$ для большинства элементов значительно ниже (табл. 5). Исключения для Hg и Ag объясняются химической спецификой первой и неопределенностью структурного положения второго (см. ниже).

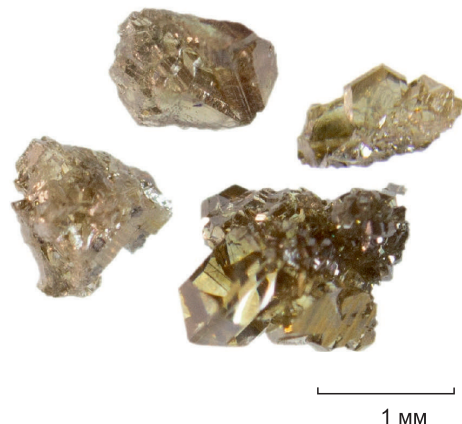


Рис. 4. Синтезированные кристаллы сфалерита — основные габитусные формы.

Таблица 3.

Данные РСМА (мкг/г) по элементному составу сфалерита ($\pm 1\sigma$)

№ опыта	Ag	Zn	Fe	Co	Ni	Cd	Mn	Hg
1	190 \pm 30	617920 \pm 2430	26260 \pm 1180	1880 \pm 90	250 \pm 20	15080 \pm 430	250 \pm 30	17240 \pm 670
2	280 \pm 40	592710 \pm 2570	25910 \pm 880	6120 \pm 70	310 \pm 30	26610 \pm 630	540 \pm 30	30180 \pm 1510
3	280 \pm 50	570360 \pm 1810	29820 \pm 750	11680 \pm 250	460 \pm 30	42390 \pm 530	650 \pm 30	29510 \pm 1230
4	590 \pm 50	635860 \pm 670	12770 \pm 110	8320 \pm 170	450 \pm 30	14480 \pm 210	360 \pm 30	9320 \pm 230
5	2210 \pm 170	605950 \pm 920	19130 \pm 170	7810 \pm 90	370 \pm 30	28290 \pm 250	570 \pm 30	23530 \pm 510
6	340 \pm 80	644080 \pm 510	10250 \pm 80	5470 \pm 130	230 \pm 30	13410 \pm 310	270 \pm 30	11770 \pm 390
7	610 \pm 110	613530 \pm 530	16980 \pm 190	10380 \pm 190	420 \pm 30	29470 \pm 400	480 \pm 30	16540 \pm 240
8	670 \pm 100	603200 \pm 900	17650 \pm 290	4180 \pm 80	220 \pm 20	28020 \pm 380	710 \pm 30	25570 \pm 400
9	580 \pm 70	625590 \pm 650	16940 \pm 360	3460 \pm 50	210 \pm 20	13430 \pm 190	390 \pm 30	13880 \pm 300
10	730 \pm 130	580340 \pm 660	18010 \pm 260	6420 \pm 120	290 \pm 20	43170 \pm 590	350 \pm 30	34250 \pm 480
11	380 \pm 40	584760 \pm 550	12720 \pm 240	29040 \pm 330	290 \pm 20	41150 \pm 440	530 \pm 30	2350 \pm 140
12	480 \pm 50	613820 \pm 880	27680 \pm 230	1880 \pm 80	160 \pm 20	27680 \pm 230	350 \pm 20	25950 \pm 580
13	660 \pm 120	642730 \pm 570	4990 \pm 160	710 \pm 30	110 \pm 20	13870 \pm 300	250 \pm 20	11800 \pm 270

В небольшой серии опытов изучалось влияние летучести (фугитивности, f) серы, определяемой по железистости сфалерита [Scott, Barnes, 1971], на коэффициенты распределения и сокристаллизации ряда элементов (Fe, Mn, Co, Ni, Cd и Hg). Условия экспериментов представлены в табл. 6, результаты — в таблицах 7 и 8 и на рис. 6. В продуктах этих опытов высокожелезистый сфалерит сосуществовал с пирротинном. В таблице 8 приведены также описанные выше результаты для низкожелезистого сфалерита в виде среднего значения по опытам 1—13: $f_{S_2} \sim 10^{-4}$ бар.

При низкой активности серы отмечается незначительный рост $D_{Mn/Zn}$ — от 0.004 до ~ 0.01 ; при этом Mn становится совместимым элементом в сфалерите (см. табл. 7), и его содержание в нем достигает 3 мас. %. Практически не влияет f_{S_2} на поведение Cd (см. рис. 6). Ni мало входит в сфалерит при всех условиях, и $D_{Ni/Zn}$ несколько уменьшается при понижении летучести серы от 10^{-4} до 10^{-7} бар, оставаясь затем относительно постоянным и низким (~ 0.03). Fe и Co примерно в равной степени подвержены влиянию летучести серы — увеличению $D_{TE/Zn}$ с ее понижением (см. рис. 6). Для элементов, определенных выше как перспективные геохимические индикаторы (Fe, Mn, Co и Cd), изменения $D_{TE/Zn}$ с понижением

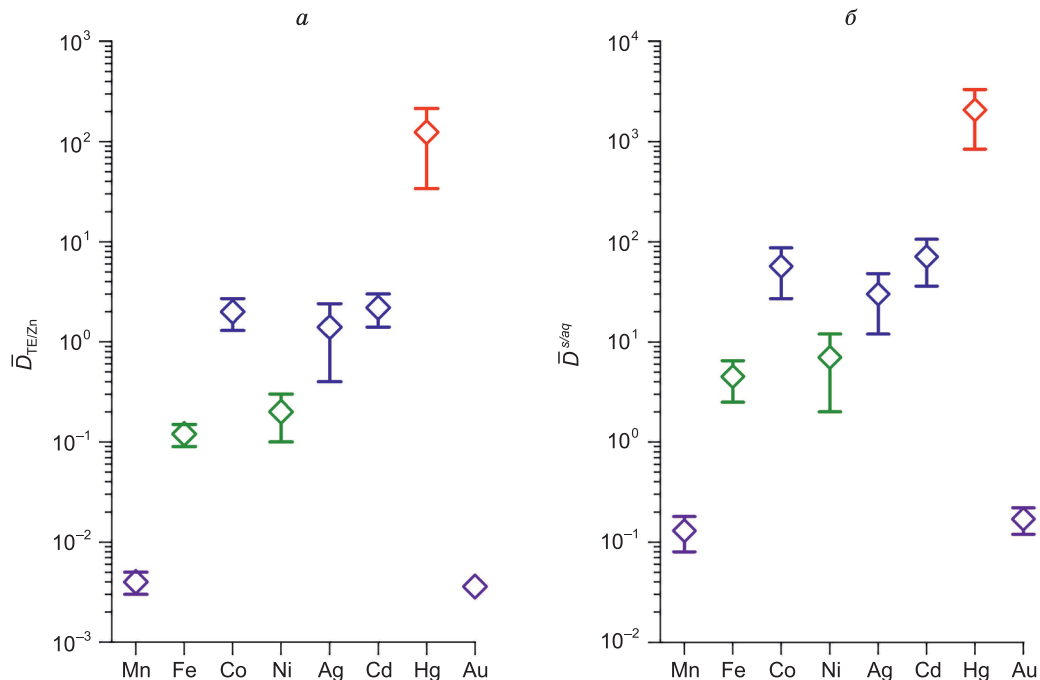


Рис. 5. Коэффициенты сокристаллизации (а) и распределения (б) элементов-примесей в системе сфалерит—раствор при 450 °С и 1 кбар.

Точки для Au приведены для сравнения, по данным [Lipko et al., 2020].

Таблица 4. Содержания элементов в пробах флюида, коэффициенты сокристаллизации и распределения элементов-примесей в сфалерите при 450 °С и давлении 1 кбар

№ опыта	C_{TE}^{aq} , мас. %	$(TE/Zn)_{ат}^{aq}$	$(TE/Zn)_{ат}^s$	$D_{TE/Zn}$	$D_{TE}^{s/aq}$
1	2	3	4	5	6
Железо					
1	1.198	0.293	0.050	0.17	2.2
2	0.374	0.216	0.051	0.28	6.9
3	0.254	0.544	0.061	0.11	11.7
4	0.313	0.230	0.024	0.10	4.1
5	0.881	0.322	0.037	0.11	2.2
6	0.365	0.177	0.019	0.11	2.8
7	0.342	0.351	0.032	0.09	5.0
8	1.326	0.300	0.034	0.11	1.3
9	1.487	0.312	0.032	0.10	1.1
10	0.595	0.085	0.036	(0.42)	3.0
11	0.316	0.205	0.025	0.12	4.0
12	0.276	0.416	0.053	0.13	10.0
13	0.129	0.164	0.009	0.05	3.9
Кобальт					
1	0.0108	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$3.38 \cdot 10^{-3}$	1.35	17.4
2	0.0072	$3.95 \cdot 10^{-3}$	$11.46 \cdot 10^{-3}$	2.90	85.0
3	0.0044	$8.93 \cdot 10^{-3}$	$22.72 \cdot 10^{-3}$	2.54	(265.5)
4	0.0060	$4.18 \cdot 10^{-3}$	$14.52 \cdot 10^{-3}$	3.47	138.7
5	0.0167	$5.78 \cdot 10^{-3}$	$14.3 \cdot 10^{-3}$	2.47	46.8
6	0.0228	$10.48 \cdot 10^{-3}$	$9.42 \cdot 10^{-3}$	0.90	24.0
7	0.0170	$16.53 \cdot 10^{-3}$	$18.77 \cdot 10^{-3}$	1.14	61.1
8	0.0398	$8.54 \cdot 10^{-3}$	$7.69 \cdot 10^{-3}$	0.90	10.5
9	0.0146	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$6.14 \cdot 10^{-3}$	2.11	23.7
10	0.0367	$4.97 \cdot 10^{-3}$	$12.27 \cdot 10^{-3}$	2.47	17.5
11	0.0196	$12.04 \cdot 10^{-3}$	$55.1 \cdot 10^{-3}$	4.58	148.2
12	0.0028	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	0.85	67.1
13	0.0018	$2.17 \cdot 10^{-3}$	$1.22 \cdot 10^{-3}$	0.56	39.4
Никель					
2	0.0013	$7.16 \cdot 10^{-4}$	$5.83 \cdot 10^{-4}$	(0.81)	23.8
3	0.0011	$2.24 \cdot 10^{-3}$	$8.99 \cdot 10^{-4}$	0.40	(41.8)
4	0.0033	$2.31 \cdot 10^{-3}$	$7.88 \cdot 10^{-4}$	0.34	13.6
5	0.0079	$2.75 \cdot 10^{-3}$	$6.80 \cdot 10^{-4}$	0.25	4.7
6	0.0255	$11.76 \cdot 10^{-3}$	$3.98 \cdot 10^{-4}$	0.03	0.9
7	0.0102	$9.96 \cdot 10^{-3}$	$7.63 \cdot 10^{-4}$	0.08	4.1
8	0.0216	$4.65 \cdot 10^{-3}$	$4.06 \cdot 10^{-4}$	0.09	1.0
9	0.0061	$1.22 \cdot 10^{-3}$	$3.74 \cdot 10^{-4}$	0.31	3.4
10	0.0213	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$5.57 \cdot 10^{-4}$	0.19	1.4
11	0.0066	$4.07 \cdot 10^{-3}$	$5.53 \cdot 10^{-4}$	0.14	4.4
12	0.0012	$1.72 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	0.17	13.3
13	0.0010	$1.21 \cdot 10^{-3}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	0.16	11.0
Марганец					
1	0.440	0.1094	$4.82 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	0.06
2	0.901	0.5304	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.06
3	0.313	0.6811	$1.36 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.21
4	0.258	0.1928	$6.74 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$	0.14
5	0.775	0.2877	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	0.07
6	0.220	0.1084	$4.99 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-3}$	0.12
7	0.263	0.2744	$9.31 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	0.18

1	2	3	4	5	6
8	0.796	0.1832	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-3}$	0.09
9	1.578	0.3365	$7.42 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.02
10	0.925	0.1345	$7.18 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-3}$	0.04
11	0.331	0.2181	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.16
12	0.136	0.2086	$6.79 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	0.26
13	0.088	0.1136	$4.63 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$	0.28
Кадмий					
1	0.066	$8.02 \cdot 10^{-3}$	$14.2 \cdot 10^{-3}$	1.77	22.8
2	0.072	$2.07 \cdot 10^{-2}$	$2.61 \cdot 10^{-2}$	1.26	37.0
3	0.028	$2.98 \cdot 10^{-2}$	$4.32 \cdot 10^{-2}$	1.45	151.4
4	0.020	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-2}$	1.81	72.4
5	0.068	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$2.72 \cdot 10^{-2}$	2.21	41.6
6	0.040	$9.63 \cdot 10^{-3}$	$1.21 \cdot 10^{-2}$	1.26	33.5
7	0.024	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$2.79 \cdot 10^{-2}$	2.29	122.8
8	0.066	$7.42 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	3.64	42.5
9	0.109	$1.14 \cdot 10^{-2}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	1.10	12.3
10	0.101	$7.18 \cdot 10^{-3}$	$4.33 \cdot 10^{-2}$	(6.03)	42.7
11	0.024	$7.73 \cdot 10^{-3}$	$4.09 \cdot 10^{-2}$	5.29	171.5
12	0.011	$8.25 \cdot 10^{-3}$	$2.62 \cdot 10^{-2}$	3.18	(251.6)
13	0.013	$8.2 \cdot 10^{-3}$	$1.26 \cdot 10^{-2}$	1.54	106.7
Ртуть					
1	0.001	$6.81 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	134	1724
2	0.00053	$8.54 \cdot 10^{-5}$	$1.66 \cdot 10^{-2}$	194	5694
3	0.00202	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.69 \cdot 10^{-2}$	14	1461
4	0.00053	$1.08 \cdot 10^{-4}$	$4.78 \cdot 10^{-3}$	44	1758
5	0.0012	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-2}$	104	1961
6	0.00368	$4.97 \cdot 10^{-4}$	$5.96 \cdot 10^{-3}$	12	320
7	0.00231	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$8.79 \cdot 10^{-3}$	13	716
8	0.0008	$5.04 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	274	3196
9	0.00031	$1.81 \cdot 10^{-5}$	$7.23 \cdot 10^{-3}$	399	4477
10	0.0013	$5.18 \cdot 10^{-5}$	$1.92 \cdot 10^{-2}$	371	2635
11	0.00033	$5.96 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$	22	712
12	0.0025	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	13	1038
13	0.00086	$3.04 \cdot 10^{-4}$	$5.99 \cdot 10^{-3}$	20	1372
Серебро					
4	0.0016	$6.09 \cdot 10^{-4}$	$5.62 \cdot 10^{-4}$	0.92	37
5	0.0022	$4.16 \cdot 10^{-4}$	$2.21 \cdot 10^{-3}$	5.31	(100)
6	0.0022	$5.52 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.58	15
7	0.001	$5.31 \cdot 10^{-4}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$	1.14	61
8	0.0059	$6.92 \cdot 10^{-4}$	$6.73 \cdot 10^{-3}$	(9.73)	11
9	0.0054	$5.86 \cdot 10^{-4}$	$5.62 \cdot 10^{-4}$	0.96	11
10	0.0077	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$7.63 \cdot 10^{-4}$	1.34	9
11	0.0034	$1.14 \cdot 10^{-3}$	$3.94 \cdot 10^{-4}$	0.35	11
12	0.0008	$6.25 \cdot 10^{-4}$	$4.74 \cdot 10^{-4}$	0.76	60
13	0.0012	$7.89 \cdot 10^{-4}$	$6.22 \cdot 10^{-4}$	0.79	55

Примечание. $(\text{Te}/\text{Zn})_{\text{ам}}^{\text{aq}}$ и $(\text{Te}/\text{Zn})_{\text{ат}}^{\text{s}}$ – атомные отношения в растворе и в твердой фазе. Данные в скобках исключены из выборки в табл. 5 как единичные выпадающие значения.

Таблица 5. Статистика коэффициентов сокристаллизации и распределения элементов в системах сфалерит—гидротермальный раствор при 450 °С и давлении 1 кбар

Элемент	$\bar{D}_{\text{TE/Zn}}$	$\Delta\bar{D}_{\text{TE/Zn}}$	$v, \%$	$\bar{D}^{s/aq}$	$\Delta\bar{D}^{s/aq}$	$v, \%$
Fe	0.12	0.03	45	4.5	2	72
Co	2.0	0.7	59	57	30	82
Ni	0.2	0.1	58	7	5	97
Mn	0.004	0.001	38	0.13	0.05	62
Cd	2.2	0.8	54	71	35	75
Hg	124	90	114	2080	1240	98
Ag	1.4	1	107	30	18	77

Примечание. Δ для 95%-го уровня значимости; $v, \%$ — коэффициент вариации.

Таблица 6. Условия опытов по синтезу сфалерита в ассоциации с пирротинном при 450 °С и давлении 1 кбар

№ опыта	Состав шихты, мас. %*								Состав раствора, мас. %	В ловушке после опыта	
	ZnS	Fe	S	CdS	HgS	Mn ₂ O ₃	CoO	NiO		Zn, мас. %	pH
14	16	38.43	19.86	2	2	17.43	2.14	2.14	10 NH ₄ Cl	0.049	8.5
15	16	38.43	19.86	2	2	17.43	2.14	2.14	8 NH ₄ Cl + 2 HCl	0.376	8.6
16**	24	43	14.86	3	3	7.28	2.43	2.43	10 NH ₄ Cl	0.196	8.4
17**	24	43	14.86	3	3	7.28	2.43	2.43	8 NH ₄ Cl + 2 HCl	0.122	7.9

*Суммарная навеска 7 г.

**В шихту добавлено 1.4 % K₂Cr₂O₇ (~0.3 % в растворе).

f_{S_2} не носят драматического характера, заметное их повышение наблюдается только для Fe и Co при самых низких f_{S_2} ($< 10^{-7.8}$ бар). Интересно поведение ртути, которая фактически перестает входить в сфалерит при $f_{\text{S}_2} < \sim 10^{-7}$ бар, будучи наиболее хорошо совместимым элементом в сфалерите при более высоких активностях серы (см. рис. 5, табл. 4). Поведение ртути объясняется ее переходом в нейтральную форму Hg⁰_{aq} в восстановительных условиях. Важно отметить, что даже в этих экстремальных условиях, когда содержания ионизированной ртути в обеих средах крайне низки, значение коэффициента сокристаллизации кардинально не меняется (по крайней мере, в интервале $f_{\text{S}_2} \sim 10^{-4} - 10^{-7}$ бар), тогда как коэффициент распределения увеличивается почти на 2 порядка величины (ср. табл. 5 и 7).

Учитывая, что в условиях равновесия с пирротинном Fe становится уже макрокомпонентом твердого раствора сфалерита, был выполнен расчет $D_{\text{TE}/(\text{Zn}+\text{Fe})}$ для Mn, Co, Ni и Cd, который не обнаружил существенных изменений по сравнению с рис. 6, хотя разброс данных несколько увеличился.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что коэффициент сокристаллизации можно выразить тремя множителями [Урусов, 1980; Чернышев,

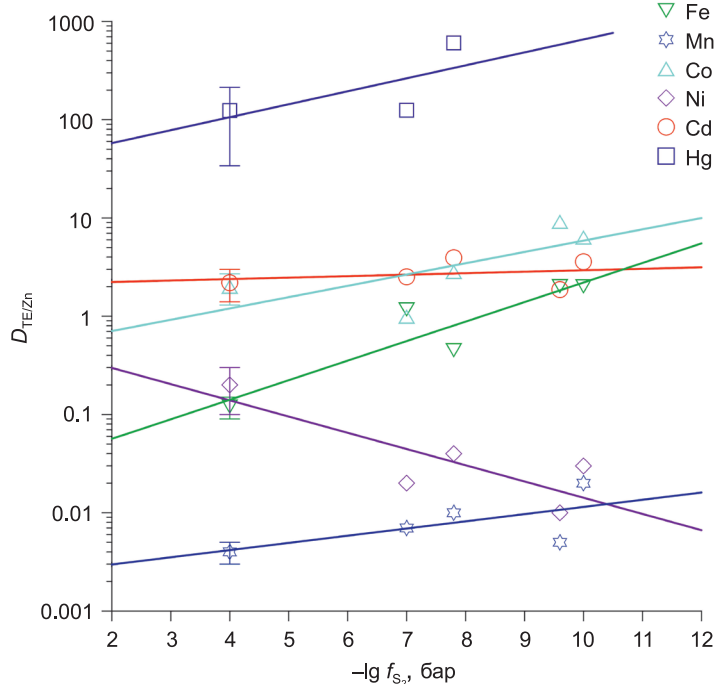


Рис. 6. Зависимости коэффициентов сокристаллизации элементов-примесей в сфалерите от летучести серы в системе.

Таблица 7. Содержания элементов в пробах флюида и кристаллах, коэффициенты сокристаллизации и распределения элементов примесей в сфалерите, ассоциирующем с пирротинном, при 450 °С и давлении 1 кбар

№ опыта	C_{TE}^{aq} , мас. %	$(TE/Zn)_{ар}^{aq}$	C_{TE}^s , мас. %	$(TE/Zn)_{ар}^s$	$D_{TE/Zn}$	$D_{TE}^{s/aq}$
Железо						
14	0.0174	0.416	16.48	0.4856	1.17	947
15	0.417	1.298	18.83	0.5864	0.45	45
16	0.066	0.394	23.87	0.7931	2.01	362
17	0.039	0.374	23.04	0.7549	2.02	591
Кобальт						
14	0.0013	0.029	1.025	0.0286	0.99	788
15	0.0044	0.013	1.248	0.0368	2.83	284
16	0.0012	0.007	1.411	0.0444	6.34	1175
17	0.0006	0.0055	1.621	0.0503	9.15	2702
Никель						
14	0.0006	0.0136	0.01	0.0003	0.02	17
15	0.003	0.0089	0.013	0.0004	0.04	4.3
16	0.0031	0.0176	0.012	0.0004	0.03	3.9
17	0.0027	0.0246	0.01	0.0003	0.01	3.7
Марганец						
14	0.574	13.943	3.238	0.097	0.007	5.6
15	2.959	9.367	2.890	0.092	0.01	1.0
16	0.156	0.947	0.584	0.02	0.02	3.7
17	0.303	2.956	0.457	0.015	0.005	1.5
Кадмий						
14	0.0025	0.0297	5.13	0.075	2.52	2052
15	0.014	0.0216	5.501	0.085	3.94	393
16	0.0083	0.0246	5.33	0.088	3.58	642
17	0.0102	0.0486	5.586	0.091	1.87	548
Ртуть						
14	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	1.62	0.0133	125	10^5
15	$0.7 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	0.427	0.0037	606	$6 \cdot 10^4$

1980]. Рассматривая как пример сфалерит, запишем выражение для $D_{TE/Zn}$, следуя обозначениям работы [Smagunov et al., 2021]:

$$D_{TE/Zn} = D_{TE/Zn}^0 \cdot F_{Zn}/F_{TE} \cdot f_{ZnS}/f_{TES} \quad (1)$$

Здесь $D_{TE/Zn}^0$ отвечает «идеальному» коэффициенту, зависящему только от величин растворимостей чистых фаз — компонентов твердого раствора сфалерита и соответствующего сульфида TE, f_{ZnS} и f_{TES} —

Таблица 8. Коэффициенты сокристаллизации элементов-примесей в сфалерите при различной летучести серы в гидротермальной системе (450 °С, 1 кбар)

№ опыта	FeS, мол. % в Sph	$-\lg f_{S_2}$, бар*	$D_{Fe/Zn}$	$D_{Mn/Zn}$	$D_{Co/Zn}$	$D_{Ni/Zn}$	$D_{Cd/Zn}$	$D_{Hg/Zn}$
1—13	3.2**	4.0	0.12 ± 0.03	0.004 ± 0.001	2.0 ± 0.7	0.2 ± 0.1	2.2 ± 0.8	124 ± 90
14	28.6	7.0	1.17	0.007	0.99	0.02	2.52	125
15	32.6	7.8	0.45	0.01	2.83	0.04	3.94	606
16	40.8	10.0	2.01	0.02	6.34	0.03	3.58	Не опр.
17	39.5	9.6	2.02	0.005	9.15	0.01	1.87	»

Примечание. Предполагается близость к полю Sph + Py по данным оп. 9 (см. табл. 2) и составам шихт после опыта.

* По [Scott, Barnes, 1971].

**По среднему Fe для всех опытов с низкожелезистым сфалеритом (0.5—3.0 мас. % Fe).

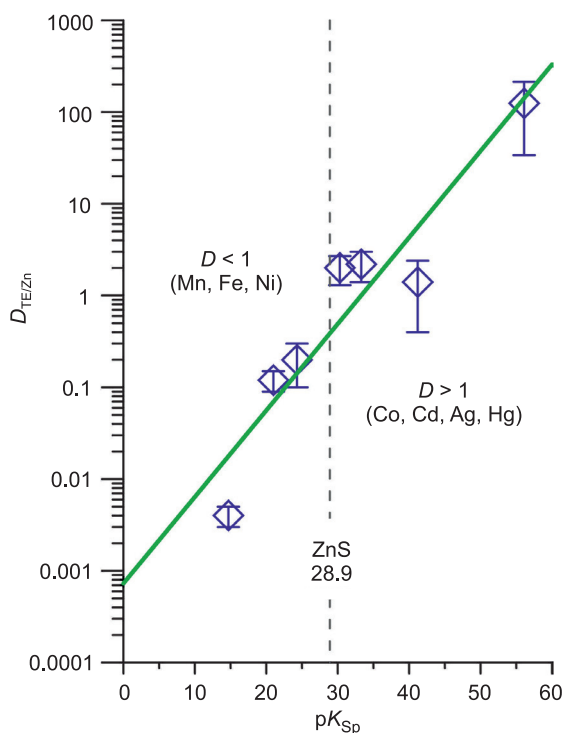
коэффициенты активности этих компонентов, F — функция закомплексованности элемента в водном растворе. В работе [Prieto et al., 2016] три термина в выражении (1) обозначены как термодинамическая обменная константа, фактор взаимодействия в водной фазе (aqueous-interaction factor) и фактор взаимодействия в твердой фазе (solid-interaction factor). Действительно, $D_{\text{TE/Zn}}^0$ представляет собой термодинамическую константу реакции межфазного ионного обмена, независимую от присутствия других компонентов и фаз в системе. Она пропорциональна отношению произведений активности L , связанному с растворимостями S чистых минералов (конечных членов) твердого раствора ТЕ в сфалерите:

$$D_{\text{TE/Zn}}^0 = L_{\text{TES}}/L_{\text{ZnS}} \cdot F_{\text{TE}}/F_{\text{Zn}} = S_{\text{TES}}^2/S_{\text{ZnS}}^2. \quad (2)$$

Выражение (1) соответствует так называемой модели сложного растворителя, в которой фоновый электролит доминирует над осаждаемыми компонентами. В этом случае поведение системы может быть близким к идеальному [Чернышев, 1980]. Кроме того, химически подобные соединения характеризуются близкими зависимостями растворимости от P, T -условий, pH и состава фонового электролита. Отношения коэффициентов активности и закомплексованностей химически подобных элементов относительно постоянны и обнаруживают схожее поведение в одном и том же растворе. В этом состоит преимущество использования коэффициента сокристаллизации по сравнению с $D^{s/aq}$, зависящего от формы нахождения, закомплексованности и коэффициента активности самого ТЕ, которые могут изменяться в широких пределах. Вклад последнего термина в (1) обычно не является существенным [Урусов, 1980] и в случае необходимости может быть определен в той или иной модели твердых растворов.

Факт, что изученные нами системы следуют данной теории, подтверждает рис. 7, на котором полученные $D_{\text{TE/Zn}}$ представлены в зависимости от стандартной величины константы произведения растворимости pK_{Sp} [Licht, 1988]. Элементы с ПР сульфида выше, чем у ZnS, характеризуются коэффициентами сокристаллизации $D_{\text{TE/Zn}} < 1$ (это Mn, Fe и Ni), тогда как элементы с более низким ПР, чем у ZnS, имеют $D_{\text{TE/Zn}} > 1$ (Ag, Co, Cd и Hg), т. е. при кристаллизации твердого раствора он обогащается менее растворимым компонентом. Такова же, по-видимому, природа эффекта повышения $D_{\text{TE/Fe}}$ для тяжелых РЗЭ в магнетите и гематите (см. рис. 2, а).

Находит подтверждение в целом и более низкая вариативность коэффициента сокристаллизации по сравнению с $D^{s/aq}$. Исключения имеют место как при очень низких значениях $D_{\text{TE/Mc}}$ (Cu и Zn в магнетите [Smagunov et al., 2021]), так и при очень высоких (Hg в сфалерите). Ртуть — уникальный элемент, легко восстанавливающийся до Hg^0 -формы, которая не входит в структуры минералов и может только сорбироваться ими. Даже в этих условиях коэффициент сокристаллизации изменяется не так сильно, как $D^{s/aq}$. Доля свободных ионов ртути может значительно меняться в зависимости от условий среды; при низких f_{S_2} ее снижение при относительно постоянной F_{Zn} приведет к возрастанию величины второго множителя в (1), т. е. система отреагирует так же, как и на рост закомплексованности ртути. Нестабильность редокс-



поведения Hg в гидротермальных системах не внушает к ней доверия как к геохимическому индикатору ее содержания во флюиде. Это не исключает ее использования для других геохимических целей, например, определения по ее дегазации скрытых рудных залежей, их стратиграфического уровня, степени метаморфизма [Фурсов, 1958; Widenfalk, 1979; Бородин и др., 1983], источника рудного вещества [Liu et al., 2021]. В природных условиях ртутьсодержащие сфалериты не бывают высокожелезистыми, что согласуется с результатами наших экспериментов. В сфалерите наблюдаются широкие вариации содержания Hg в достаточно узком интервале низких содержаний Fe. В вулканогенном полиметаллическом месторождении массивных сульфидов Eskey Creek в Британской Колумбии (Канада) содержания Hg в сфалерите варьируют в широком диапазоне 0.08—16.35 мас. % при содержаниях Fe — 0.33—2.29 мас. % [Grammatikopoulos et al., 2006]. Высокортутистые сфалериты крупных ртут-

Рис. 7. Коэффициенты сокристаллизации элементов-примесей в сфалерите в зависимости от стандартной величины произведения растворимости сульфида.

ных месторождений Южного Китая, залегающих в карбонатных породах, содержат до 22 мас. % Hg при содержаниях Fe от 0 до 0.3 мас. % [Liu et al., 2017]. Hg-содержащий сфалерит из полиметаллического месторождения Rujevac (Сербия) при 3.42—6.47 мас. % Hg содержит лишь 0.26—1.29 мас. % Fe [Radosavljević et al., 2012]. Напротив, Mn, по-видимому, предпочитает входить в сфалерит в восстановительных условиях при низкой f_{S_2} и высокой железистости сфалерита, чему способствует повышение в этих условиях $D_{Mn/Zn}$ (см. рис. 6, табл. 8). Это согласуется с появлением железистого (свыше 10 мас. % Fe) высокомарганцовистого сфалерита в ассоциации с алабандином (α -MnS) в Mn-содержащих углеродистых отложениях и метаморфизованных вулканогенно-осадочных месторождениях [Zakrzewski, 1980; Лазур и др., 1981]. Кадмий, обладая постоянной валентностью, не подвержен влиянию редокс-условий и f_{S_2} . По-видимому, из-за некоторого несоответствия в зависимостях гидротермальной растворимости CdS и ZnS от pH [Таусон, Чернышев, 1981], имеет место повышение $D_{Cd/Zn}^0$ при подкислении системы. Может ли этот эффект нести ответственность за образование высококадмиевых сфалеритов и вюртцитов [Макеев, 1985], пока неясно. Также нет определенности в вопросе о серебре, структурное положение которого дискуссионно и требует постановки специальных экспериментов. Не исключено, что серебро входит в структуру сфалерита по механизму «кластерного» изоморфизма в отдельные участки кристаллической решетки, замещая кадмий и(или) ртуть. В четверной координации ионные радиусы Ag^{2+} и Cd^{2+} практически одинаковы, отличаясь от Hg^{2+} на 18 % [Урусов, Еремин, 2010]. Подобный твердый раствор может сильно отличаться от идеального, что приведет к зависимости третьего сомножителя в (1) от состава и повышению дисперсии $D_{Ag/Zn}$, что и наблюдается на практике (см. табл. 5).

Важно отметить, что в целом поведение гидротермальных гетерогенных систем соответствует рассмотренному выше формализму в рамках модели сложного растворителя и в условиях мультикомпонентности как твердой, так и водной фазы. Это доказывает приведенный выше пример Zn и Mn в магнетите (см. рис. 3), а также данные по Mn и Fe в сфалерите. Сравнение нашего результата $D_{Mn/Fe} = 0.033 \pm 0.015$ ($D_{Mn/Zn}/D_{Fe/Zn}$, см. табл. 5) с данными Л.В. Чернышева [1984], эксперименты которого отличались от наших как по способу задания и определения концентрации элементов во флюиде, так и по составам шихты и растворов, показывает, что $D_{Mn/Fe}$ сохраняет постоянство в пределах погрешности в интервале 400—500 °C при $P = 1$ кбар — 0.044—0.033 (± 0.01). Следовательно, $D_{Mn/Fe}$ в сфалерите проявляет высокую стабильность, практически не зависит от химических условий в системе и слабо зависит от температуры.

Таким образом, при использовании коэффициентов сокристаллизации особенности поведения и сонахождения элементов в гидротермальных системах получают физико-химическое обоснование. Это важно, поскольку применяемые в настоящее время исключительно статистические характеристики взаимоотношения элементов не обладают достаточно обоснованными прогностическими свойствами.

В связи с развитием высокочувствительных и достаточно точных методов определения микроэлементов (ВИМС, ЛА-ИСП-МС) в мировой геохимической литературе накопилось много источников с полными анализами элементного состава минералов. КПД использования этих данных невысок ввиду отсутствия простого пути перехода от состава минерала к составу флюида, из которого он образовался. Ниже приводятся некоторые примеры использования полученных коэффициентов сокристаллизации для такого рода оценок. Проверим, например, положение о том, что магнетит и гематит, имеющие близкие содержания ТЕ и характер распределения РЗЭ, происходят из одного и того же флюида [Huang et al., 2015]. Для этого используем приведенные в указанной статье результаты ЛА-ИСП-МС анализа сосуществующих магнетита и гематита на Fe-REE-Nb месторождении мирового класса Байан Обо (Внутренняя Монголия, Китай). С использованием данных из упомянутой статьи для массивной руды гидротермально-метасоматического генезиса и табл. 1 получаем следующие отношения ТЕ/Fe во флюиде: **Mt** (Hem) — **Al** $4.4 \cdot 10^{-6}$ ($2.7 \cdot 10^{-6}$), **Ti** $8 \cdot 10^{-3}$ ($3.4 \cdot 10^{-4}$), **V** $7.5 \cdot 10^{-5}$ ($8.8 \cdot 10^{-5}$), **Cr** $9.4 \cdot 10^{-5}$ ($1.2 \cdot 10^{-3}$), **Mn** 0.34 (153), **Co** $1 \cdot 10^{-4}$ ($1.4 \cdot 10^{-2}$), **Ni** $3.1 \cdot 10^{-5}$ ($2.5 \cdot 10^{-3}$), **Zn** 0.18 (36), **Ce** $9.4 \cdot 10^{-2}$ ($4.1 \cdot 10^{-2}$), **Eu** $1.7 \cdot 10^{-3}$ ($3.2 \cdot 10^{-4}$), **Er** $1.3 \cdot 10^{-3}$ ($1.1 \cdot 10^{-4}$), **Yb** $6.6 \cdot 10^{-4}$ ($2.7 \cdot 10^{-5}$). Несмотря на действительно близкие содержания элементов в сосуществующих магнетите и гематите, флюиды, формировавшие эти минералы, кардинально отличаются по относительному содержанию элементов группы Fe, таких как Mn, Zn, Co, Ni и Cr. Флюид, равновесный с гематитом, обеднен тяжелыми РЗЭ. Таким образом, исходная гипотеза, скорее всего, неверна, и близость элементных составов магнетита и гематита еще не является доказательством их совместного образования из единого флюида, скорее наоборот, говорит о контрастном составе флюидов, формирующих минералы этой ассоциации.

Оценки состава флюидов по составу магнетита для других месторождений гидротермально-магматического генезиса на гидротермальной стадии и близкой к настоящей работе температуре образования (450—400 °C) [Huang et al., 2013; Wu et al., 2019] подтверждают значительный вклад в состав флюида Mn и Zn (10—20 % от содержания Fe), а также, возможно, Cu, которая в магнетите редко превышает ПО, но иногда в нем обнаруживается, подтверждая свой высокий статус в растворе (до ~30 % от Fe). Существенными компонентами флюидной фазы являются также Ti, Co, V и Al, которые составляют от тысячных долей процента до первых процентов (Ti) содержания Fe.

ВЫВОДЫ

1. Хорошо совместимые элементы в гидротермальном магнетите — V, Ni, Al и Cr — характеризуются коэффициентами распределения >100 и сокристаллизации >1 . Ti на грани совместимости, Mn, Zn, Cu и РЗЭ — несовместимые, БМ (Pd, Au) когерентны. Проявляется четкая тенденция повышения коэффициентов для тяжелых РЗЭ (Yb, Er) по сравнению с более легкими (Ce, Eu). В гематите Ti становится совместимым, дополняя список таких элементов (V, Al, Cr, Ni, Pd, Au), а Co переходит в разряд некогерентных. Mn и Zn экстремально некогерентные и имеют самые низкие коэффициенты сокристаллизации. РЗЭ остаются несовместимыми, но в меньшей степени, чем в магнетите, и тенденция повышения коэффициентов для тяжелых РЗЭ сохраняется. БМ когерентны в гематите и имеют сравнительно высокие коэффициенты сокристаллизации.

Получены уравнения температурной зависимости коэффициентов сокристаллизации Mn и Zn с Fe в магнетите в интервале 800—450 °С:

$$\ln D_{\text{Mn/Fe}} = -3854/T(\text{K}) + 0.53 \quad (R^2 = 0.94);$$

$$\ln D_{\text{Zn/Fe}} = -5345/T(\text{K}) + 1.02 \quad (R^2 = 0.99).$$

2. Близкие содержания элементов в сосуществующих магнетите и гематите не являются доказательством их совместного образования из единого флюида, напротив, они говорят о контрастном составе флюидов, формирующих минералы этой ассоциации. Значительный вклад в состав природных флюидов вносят Mn и Zn (10—20 % от содержания Fe), а также, возможно, Cu (до ~30 % от Fe). Существенными компонентами флюидной фазы являются также Ti, Co, V и Al, которые составляют от первых процентов (Ti) до тысячных долей процента от содержания Fe. Данные по Mn в магнетите и сфалерите подтверждают гипотезу о том, что этот элемент сопоставим по содержанию с железом в гидротермальных флюидах, но не фиксируется в рудных минералах из-за низких значений коэффициента сокристаллизации.

3. Fe, Mn, Co и Cd в сфалерите определены как перспективные элементы-индикаторы состава флюида, отличающиеся постоянством коэффициента сокристаллизации. Несовместимым элементом в сфалерите является Mn при относительно высоких f_{S_2} (в поле пирита). Он становится совместимым при низких фугитивностях серы в поле пирротина. Заметное повышение $D_{\text{Te/Zn}}$ наблюдается для Fe и Co при самых низких f_{S_2} ($< \sim 10^{-8}$ бар) и для Cd при понижении рН. Ртуть фактически перестает входить в сфалерит при $f_{\text{S}_2} < \sim 10^{-7}$ бар, будучи наиболее хорошо совместимым элементом в сфалерите при более высоких активностях серы. Высокортутистые сфалериты не могут образоваться при низких фугитивностях серы, в поле пирротина, что подтверждают многочисленные природные наблюдения. Нестабильность редокс-поведения Hg и трансформация ее форм в гидротермальных системах препятствует ее использованию в качестве геохимического индикатора состава флюида.

4. Поведение гидротермальных гетерогенных систем соответствует формализму модели сложного растворителя не только в простых системах, но и в условиях мультикомпонентности как твердой, так и водной фазы. Это обосновывает возможность получения воспроизводимых результатов по распределению элементов в системе минерал—раствор при одновременном присутствии многих типоморфных элементов, что существенно повышает эффективность эксперимента.

5. Коэффициент сокристаллизации предпочтителен по сравнению с «обычным» коэффициентом распределения, выраженным отношением содержаний элемента-примеси в кристалле и в растворе (флюиде), поскольку обнаруживает более устойчивое поведение при изменении физико-химических условий в системе.

Авторы искренне признательны за помощь в аналитической части работы Т.М. Вороновой, О.А. Пройдаковой, И.Ю. Вороновой, О.С. Рязановой и Т.М. Пастушковой.

Благодарим двух анонимных рецензентов за интерес к работе и полезные замечания.

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № 0284-2021-0002 с использованием оборудования ЦКП «Изотопно-геохимические исследования» (ИГХ СО РАН) и «Ультрамикроанализ» (ЛИН СО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

Бородин В.А., Алексеев Б.П., Ковалев Г.Е. Формы нахождения ртути — геохимические индикаторы глубоководного колчеданного месторождения закрытого типа // Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 1, с. 193–197.

Лазур Ю.М., Казанцев В.А., Ермилов В.В. Сульфидная марганцевая минерализация в углеродистых отложениях протерозоя района КМА // Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 677–680.

Макеев А.Б. Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите. Л., Наука, 1985, 127 с.

Таусон В.Л., Чернышев Л.В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск, Наука, 1981, 190 с.

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, doi: 10.1134/S001670291203010X.

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*, 2015, т. 56 (8), с. 1441—1447, doi: 10.15372/GiG20150803.

Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пастушкова Т.М., Смагунов Н.В., Липко С.В., Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Брянский Н.В., Арсентьев К.Ю. Двойственные коэффициенты распределения микроэлементов в системе «минерал—гидротермальный раствор». III. Благородные металлы (Au, Pd) в магнетите и манганомангнетите // *Геохимия*, 2016, № 2, с. 165—181, doi: 10.7868/S0016752516020060.

Таусон В.Л., Смагунов Н.В., Липко С.В. Коэффициенты сокристаллизации Cr, V и Fe в рудных гидротермальных системах по экспериментальным данным // *Геология и геофизика*, 2017, т. 58 (8), с. 1191—1199, doi: 10.15372/GiG20170806.

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

Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия. Краткий курс. М., Изд-во Моск. ун-та, 2010, 256 с.

Фурсов В.З. Ореолы рассеяния ртути как поисковый признак на свинцово-цинковом месторождении Ачисай // *Геохимия*, 1958, № 3, с. 267—272.

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.

Canil D., Grondahl C., Lacourse T., Pisiak L. Trace elements in magnetite from porphyry Cu–Mo–Au deposit in British Columbia, Canada // *Ore Geol. Rev.*, 2016, v. 72, p. 1116—1128, doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.10.007.

Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, v. 73, p. 4761—4791, doi: 10.1016/j.gca.2009.05.045.

Dupuis C., Beaudoin G. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types // *Miner. Deposita*, 2011, v. 46, p. 319—335.

Grammatikopoulos T.A., Valeev O., Roth T. Compositional variations in Hg-bearing sphalerite from the polymetallic Eskay Creek deposit, British Columbia, Canada // *Chem. Erde*, 2006, v. 66, p. 307—314, doi: 10.1016/j.chemer.2005.11.003.

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, doi: 10.1007/s00126-013-0467-2.

Huang X.-W., Zhou M.-F., Qui Y.-Z., Qi L. In-situ LA-ICP-MS trace elemental analyses of magnetite: The Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, North China // *Ore Geol. Rev.*, 2015, v. 65, p. 884—899, doi: 10.1016/j.oregeorev.2014.09.010.

Ilton E.S., Eugster H.P. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, p. 291—301.

Licht S. Aqueous solubilities, solubility products and standard oxidation-reduction potentials of the metal sulfides // *J. Electrochem. Soc.*, 1988, v. 135 (12), p. 2971—2975, doi: 10.1149/1.2095471.

Lipko S., Tauson V., Bychinskii V. Gold partitioning in a model multiphase mineral-hydrothermal fluid system: Distribution coefficients, speciation and segregation // *Minerals*, 2020, v. 10, 890, doi: 10.3390/min10100890.

Liu J., Rong Y., Zhang S. Mineralogy of Zn–Hg–S and Hg–Se–S series minerals in carbonate-hosted mercury deposits in Western Hunan, South China // *Minerals*, 2017, v. 7, 101, doi: 10.3390/min7060101.

Liu Y.-F., Qi H.-W., Bi X.-W., Hu R.-Z., Qi L.-K., Yin R.-S., Tang Y.-Y. Mercury and sulfur isotopic composition of sulfides from sediment-hosted lead-zinc deposits in Lanping basin, Southwestern China // *Chem. Geol.*, 2021, v. 559, 119910, doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119910.

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, doi: 10.1016/j.oregeorev.2013.12.013.

Prieto M., Heberling F., Rodriguez-Galán R.M., Brandt F. Crystallization behavior of solid solutions from aqueous solutions: An environmental perspective // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 2016, v. 62, p. 29—68, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.05.001.

Radosavljević S.A., Stojanović J.N., Pačevski A.M. Hg-bearing sphalerite from the Rujevac polymetallic ore deposit, Podrinje Metallogenic District, Serbia: Compositional variations and zoning // *Chem. Erde*, 2012, v. 72, p. 237—244, doi: 10.1016/j.chemer.2011.12.003.

Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite geothermometry and geobarometry // *Econ. Geol.*, 1971, v. 66 (4), p. 653—669.

Smagunov N., Tauson V., Lipko S., Babkin D., Pastushkova T., Belozerova O., Bryansky N. Partitioning and surficial segregation of trace elements in iron oxides in hydrothermal fluid systems // *Minerals*, 2021, v. 11, 57, doi: 10.3390/min11010057.

Tauson V.L., Lipko S.V., Smagunov N.V., Kravtsova R.G. Trace element partitioning dualism under mineral–fluid interaction: Origin and geochemical significance // *Minerals*, 2018, v. 8, 282, doi: 10.3390/min8070282.

Van Hinsberg V., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. Reading the mineral record of fluid composition from element partitioning // *Geology*, 2010, v. 38 (9), p. 847—850, doi: 10.1130/G31112.1.

Widenfalk L. Mercury as an indicator of stratigraphy and metamorphism in the Skellefte ore district // *Econ. Geol.*, 1979, v. 74 (5), p. 1307—1314.

Wu C., Chen H., Hong W., Li D., Liang P., Fang J., Zhang L., Lai C. Magnetite chemistry and implications for the magmatic-hydrothermal ore-forming process: An example from the Devonian Yuleken porphyry Cu system, NW China // *Chem. Geol.*, 2019, v. 522, p. 1—15, doi: 10.1016/j.chemgeo.2019.04.022.

Ye L., Cook N.J., Ciobanu C.L., Yuping L., Qian Z., Tiegeng L., Wei G., Yulong Y., Danyushevskiy L. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study // *Ore Geol. Rev.*, 2011, v. 39, p. 188—217, doi: 10.1016/j.oregeorev.2011.03.001.

Zakrzewski M.A. Two occurrences of alabandite in Bergslagen, Central Sweden // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1980, v. 12, p. 555—560.