

УДК 550.4:550.42:546

К ГЕОХИМИИ ФЛЮОРИТА ГОРНОГО АЛТАЯ

Гусев А.И.

*Алтайская государственная академия образования им. В.М. Шукшина, Бийск,
e-mail: anzerg@mail.ru*

В статье приведены содержания химических элементов во флюоритах различных геолого-промышленных типов оруденения: стратиформных, эпитегрмальных и грейзеновых. Флюориты стратиформного типа локализируются в области селективного состава лантаноидов. В них проявлен W – тип тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ. Флюориты грейзеновых месторождений характеризуются селективным и комплексным составом лантаноидов. Во флюоритах грейзенового Южно-Калгутинского месторождения проявлен М- тип тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ. Флюориты эпитегрмального типа имеют селективный и комплексный состав лантаноидов, а флюориты Корчугановского месторождения – близки к полному. Во флюоритах Корчугановского месторождения проявлен М- тип тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ.

Ключевые слова: геохимия флюорита, типы флюоритового оруденения, тетрадный эффект фракционирования РЗЭ

TO GEOCHEMISTRY OF FLUORITE OF MOUNTAIN ALTAI

Gusev A.I.

Shukshin Altai State Academy of Education, Biisk, e-mail: anzerg@mail. ru

A concentrations of chemical elements in fluorites different geology-commercial types ore mineralization: stratiform, epithermal, greisens lead in paper. Fluorites of stratiform type localized in field selective composition of lanthanoids. W- type tetrad effect fractionation REE show in them. Fluorites of greisens deposits characterized selective and composition of lanthanoids. M-type tetrad effect fractionation REE display in fluorites of South-Kalgutinskoe greisens deposit. Fluorites of epithermal type has selective and composition of lanthanoids, but fluorite of Korchuganovskoe deposit near to complete composition. M- type tetrad effect fractionation REE show in fluorites of Korchuganovskoe deposit.

Keywords: geochemistry of fluorite, types of fluorite ore mineralization, tetrad effect fractionation REE

Плакиковый шпат (флюорит) – экономически и стратегически важное полезное ископаемое. В США флюорит отнесен к стратегическому виду сырья. В виде концентратов и продуктов их переработки он широко используется в современных отраслях промышленности, главным образом, металлургической, химической, оборонной. Он применяется в медицине, оптике, в машиностроении, атомной энергетике, в сварочном, стекольном, эмалевом и других производствах.

Актуальность постановки проблемы изучения геохимии флюорита имеет отношение к геохимической типизации флюоритового оруденения, прогнозу и поискам месторождений плакикового шпата в Горном Алтае. В настоящее время многочисленные отрасли Алтая и соседних регионов испытывают потребность в плакиковом шпате и в обеспечении запасов этого важного сырья. В первую очередь, это относится к потребностям металлургических комбинатов Кузбасса, где флюорит используется в качестве флюса. Цель исследования заключается в исследовании геохимии флюорита различных геолого-промышленных типов, что позволит выработать некоторые отличительные признаки плакикового шпата разного генезиса и выработать геохимические критерии и отличительные

признаки различных типов оруденения флюорита Горного Алтая.

Результаты исследований. В Горном Алтае флюорит встречается в 215 месторождениях и проявлениях различных типов полезных ископаемых. Основное значение в регионе в настоящее время он имеет в жильных эпитегрмальных месторождениях кварц-флюоритового, карбонат-кварц-флюоритового, сульфидно-кварц-флюоритового геолого-промышленных типов, детально изученных в пределах Корчугано-Каянчинского рудного узла (ККРЗ) [2-6], Кызыл-Арт и другие) геолого-промышленных и формационно-генетических типах. Впервые в Горном Алтае выявлен стратиформный тип флюоритового оруденения, описанный на проявлениях Авангард и Новая Деревня [1, 2, 3]. Известно, что масштабы стратиформного флюоритового оруденения на порядок и более превышают жильный эпитегрмальный тип [1, 2, 5]. В Юго-Восточной части Горного Алтая в последнее время выявлено также стратиформное оруденение плакикового шпата на проявлениях Янтерек, Западно-Коксаирском, Верхне-Арыджанском.

Наблюдается устойчивая ассоциация флюорита в регионе с проявлениями рту-

ти, редких металлов, эпитеpмального полиметаллического оруденения мезозойского возраста. Для всего региона установлен молодой раннемезозойский возраст флю-

оритовой минерализации [2-4]. Базисные данные по концентрациям микроэлементов из различных типов оруденения флюорита Горного Алтая приведены в таблице.

Содержания некоторых элементов (г/т) во флюоритах различных типов оруденения Горного Алтая

Элементы и отношения	Стратиформные проявления			Грейзеновые месторождения			Эпитеpмальные жильные месторождения и проявления			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Be	0,19	0,18	0,20	7,24	7,1	6,8	0,16	0,17	0,12	0,15
Ti	130,4	125,0	60,2	30,8	25,7	20,3	25,1	27,1	14,0	15,2
V	8,3	7,5	6,7	5,0	4,5	4,3	3,5	4,0	3,9	4,1
Cr	12,5	12,0	11,4	15,1	14,3	15,2	13,8	14,5	14,1	14,2
Mn	18,5	19,4	22,3	96,7	97,2	85,4	10,3	11,3	5,4	6,7
Co	1,58	1,6	1,4	0,36	0,40	0,32	0,90	0,92	1,01	1,2
Ni	12,3	12,2	12,1	12,4	12,3	11,8	11,5	12,0	14,5	12,7
Cu	7,4	7,1	6,8	56,0	55,2	47,4	7,3	6,0	13,0	6,5
Zn	200	150	65	49	35,2	32,7	55,2	33	61	45
Ga	0,65	0,70	0,80	62,4	55,8	45,2	0,70	0,56	0,64	0,60
Rb	7,5	7,2	8,3	1214	1180	1195	123	124	15,1	85,0
Sr	61,8	62,3	68,4	8,1	7,5	7,7	65,0	62,9	3,0	60,0
Y	11,9	12,0	12,2	0,69	0,70	0,72	8,2	7,6	39,9	8,0
Zr	3,6	3,7	3,8	4,4	4,5	4,2	3,0	3,1	2,8	3,0
Nb	0,46	0,48	0,50	1,21	1,23	1,18	0,65	0,6	0,51	0,55
Mo	1,7	1,75	1,8	1,3	1,2	1,05	0,9	1,0	0,8	0,7
Cs	0,14	0,13	0,13	2,08	2,10	2,11	0,55	0,91	0,18	0,8
La	1,66	1,70	1,80	0,69	0,65	0,64	2,52	2,41	0,84	2,0
Ce	2,9	3,0	3,1	1,22	1,30	1,25	3,51	3,28	1,57	3,2
Pr	0,539	0,55	0,54	0,121	0,13	0,14	0,33	0,356	0,25	0,36
Nd	2,83	2,90	2,92	0,43	0,45	0,41	1,30	1,31	1,33	1,32
Sm	0,61	0,63	0,65	0,11	0,12	0,14	0,35	0,32	0,34	0,33
Eu	0,2	0,21	0,22	0,02	0,03	0,04	0,19	0,21	0,03	0,20
Gd	0,86	0,88	0,90	0,07	0,08	0,09	0,37	0,36	0,75	0,40
Tb	0,13	0,13	0,14	0,01	0,02	0,03	0,08	0,06	0,12	0,08
Dy	0,85	0,84	0,84	0,102	0,11	0,12	0,39	0,36	0,84	0,40
Ho	0,2	0,21	0,19	0,021	0,03	0,04	0,08	0,076	0,2	0,1
Er	0,54	0,53	0,55	0,069	0,07	0,065	0,20	0,184	0,435	0,20
Tm	0,064	0,068	0,07	0,007	0,008	0,009	0,021	0,019	0,04	0,02
Yb	0,279	0,28	0,28	0,066	0,07	0,08	0,17	0,167	0,18	0,20
Lu	0,035	0,04	0,04	0,008	0,009	0,009	0,015	0,013	0,017	0,02
Hf	0,084	0,08	0,09	0,2	0,3	0,25	0,061	0,057	0,06	0,055
Ta	0,042	0,04	0,05	1,22	1,3	1,3	0,11	0,103	0,153	0,12
W	0,48	0,41	0,42	4,65	4,8	4,6	0,19	0,22	0,18	0,20
Pb	14,7	15,0	15,1	13,3	14,1	13,9	20,0	18,5	4,3	15,4
Th	0,3	0,32	0,35	0,21	0,2	0,22	0,13	0,12	0,06	0,11
U	0,45	0,42	0,41	0,1	0,12	0,12	0,40	0,52	0,046	0,40
ΣPЗЭ	11,7	11,97	12,24	2,94	3,0	3,06	9,53	9,12	6,94	8,83
La/Sm _N	1,67	1,66	1,69	3,86	3,39	2,78	4,41	4,61	1,52	3,68
La/Yb _N	3,93	4,0	4,22	6,88	6,18	5,26	9,76	9,56	3,07	6,56
Y/Ho	59,5	57,1	64,2	32,86	23,3	18,0	102,5	100,0	199,5	80,0
Tb/La	0,078	0,076	0,50	0,014	0,031	0,047	0,032	0,025	0,14	0,04
La/Lu	47,4	42,5	45,0	86,2	72,2	71,1	168,0	185,4	49,4	100,0
Sr/Y	5,2	5,19	5,6	11,7	10,7	10,69	7,93	8,28	0,075	7,5
U/Th	1,5	1,31	1,17	0,48	0,6	0,54	3,1	4,33	0,77	3,64
Ta/Nb	0,09	0,083	0,10	1,0	1,10	1,10	0,17	0,17	0,30	0,22
Rb/Sr	0,12	0,11	0,12	149,9	15,7	155,2	1,89	1,97	5,0	1,42
La/Eu _N	1,90	1,86	1,03	7,94	5,12	3,64	3,04	2,64	6,5	2,27
Zr/Hf	42,8	46,3	42,2	22,0	15,0	16,8	49,2	53,4	46,7	54,5
Eu/Eu*	0,27	0,28	0,29	0,22	0,30	0,36	0,53	0,62	0,056	0,56
TE _{1,3}	0,12	-	-	1,29	-	-	-	1,49	-	-

Примечание. Месторождения и проявления флюорита Горного Алтая: 1 – Янтерекское, 2 – Верхне-Арыд-жанское, 3 – Авангард, 4 – Калгутинское, 5 – Южно-Калгутинское, 6 – Осокинское, 7 – Кызыл-Чинское, 8 – Каяское, 9 – Корчугановское, 10 – Каянчинское. Анализы выполнены методом ICP-ms в лаборатории ИМ-ГРЭ (г. Москва). Нормализация некоторых РЗЭ проведена относительно концентраций в хондрите по [11]. Eu* = (Sm_N + Gd_N)/2. TE_{1,3} – тетрадный эффект по В. Ирбер [12].

Стратиформные проявления локализуются в древних металлотектах венд-кембрийского уровня (сиинская, эсконгинская свиты, баратальская серия и другие). Флюорит стратиформного типа характеризуется фиолетовым цветом, варьирующим от светлых до густо-фиолетовых оттенков. Флюорит этого типа оруденения отличается наиболее высокими содержаниями титана, ванадия, кобальта, цинка, молибдена, самария, неодима, европия, гадолиния, диспрозия, эрбия, туллия, иттербия, гафния, тория, а также отношениями урана к торию, тербия к лантану и низкими концентрациями хрома, рубидия, ниобия, цезия, тантала, отношениями лантана к лютецию (таблица). Он отличается самыми высокими суммами РЗЭ, по сравнению с плавиковым шпатом других типов оруденения. Нормированные отношения лантана к иттербию указывают на фракционированный тип распределения лёгких лантаноидов относительно тяжёлых. Фракционирование лёгких относительно средних лантаноидов значительно ниже (таблица). На треугольной диаграмме по [7, 8] (рисунок) все анализы флюорита стратиформного типа локализуются в области селективного состава лантаноидов.

В спектрах распределения РЗЭ наблюдается общий наклон кривых в сторону снижения тяжёлых лантаноидов. На кривых распределения наблюдаются слабые отрицательные аномалии европия и диспрозия и заметная негативная аномалия лютеция. В целом отмечается вогнутый тип распределения лантаноидов, характерный для W- типа тетрадного эффекта распределения РЗЭ. Количественная оценка величины тетрадного эффекта ($TE_{1,3}$) по [12] для флюорита проявления Янтерека составила 0,12 (значимые значения для W- тетрадного эффекта должны быть менее 0,9). Тетрадный эффект фракционирования РЗЭ сопровождается отличиями от хондритовых отношений иттербия к гольмию (для хондрита оно составляет 29, а для флюорита Янтерека 59,5), лантана к лютецию (для хондрита – 0,975, а для плавикового шпата Янтерека – 47,4), циркония к гафнию (для хондрита 36, а для флюорита Янтерека – 42,8). Отношения Eu/Eu^* для флюорита Янтерека составляет 0,27, а для хондрита 0,32, указывая на некоторую деплетированность на европий сравнительно с хондритовыми значениями.

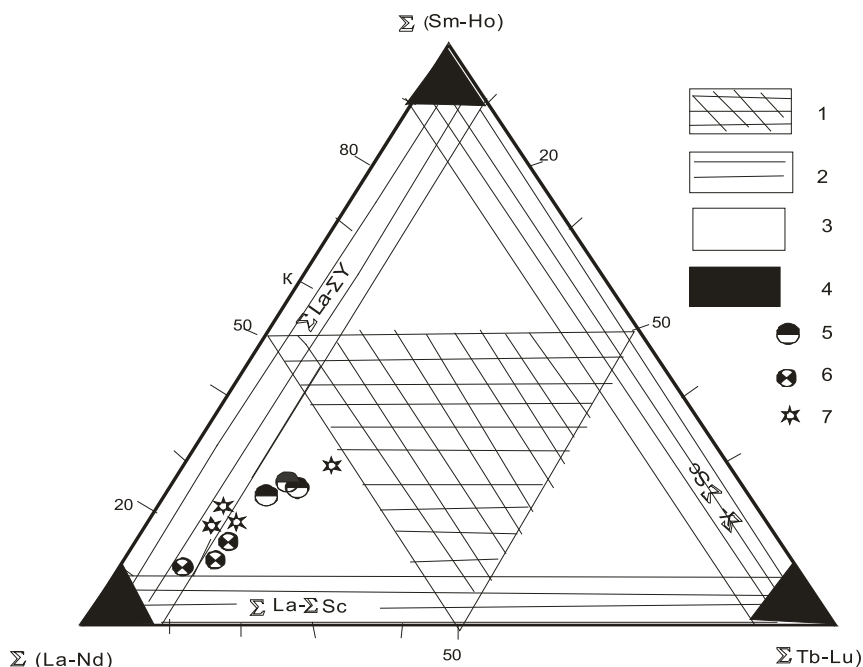


Диаграмма $\Sigma (La-Nd) - \Sigma (Sm-Ho) - \Sigma (Tb-Lu)$ составов РЗЭ во флюоритах различных типов месторождений и проявлений Горного Алтая.

Составы лантаноидов по Д.А. Минееву [7, 8]:

1 – полные, 2 – комплексные, 3 – селективные, 4 – редкоселективные.

Типы месторождений и проявлений флюорита Горного Алтая:

5 – стратиформные, 6 – грейзеновые, 7 – жильные эпитепральные

Грейзеновые молибден-вольфрамовые месторождения в меньшей или большей степени содержат флюорит. Основное значение в рудах этого типа имеют вольфрам, молибден, в меньшей мере бериллий, висмут. Наиболее высокие концентрации плавикового шпата, имеющего промышленные содержания, фиксируются в рудах Южно-Калгутинского месторождения [10], парагенетически связанного с гранитоидами и дайками чиндагуйского и верхне-калгутинского комплексов. Становление грейзенов и флюоритового минерализации Осокинского месторождения парагенетически связано с лейкогранитовым одноименным штоком в составе Белокурухинского плутона. Флюорит в этом типе оруденения имеет розовато-фиолетовый, светло-фиолетовый, реже зеленоватый цвет. В спектре элементов-примесей для плавикового шпата этого типа оруденения характерны наиболее высокие концентрации бериллия, марганца, меди, галлия, рубидия, циркония, ниобия, цезия, гафния, тантала, вольфрама, отношения стронция к иттрию, тантала к ниобию, рубидия к стронцию. В то же время в грейзеновом флюорите самые низкие концентрации суммы РЗЭ (таблица). В нём пониженные концентрации кобальта, стронция, иттрия, лантана, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, туллия, иттербия, лютеция и отношения урана к торию и циркония к гафнию. Фракционирование в части тяжёлых и средних лантаноидов проявлено в большей степени, чем в стратиформном флюорите. Это подтверждается не только отношениями лёгких лантаноидов к тяжёлым и средним, но и более крутым правосторонним наклоном кривой спектра РЗЭ. На треугольной диаграмме (рисунок) флюорит Южно-Калгутинского месторождения попадает в область комплексных лантаноидов, а Калгутинского и Осокинского – в поле селективного состава РЗЭ. Для Калгутинского флюорита выявляется тетрадный эффект фракционирования РЗЭ М-типа, равный 1,29 (таблица).

Жильные эпитеpmальные месторождения и проявления флюорита весьма разнообразны. В этой группе различаются: 1 – существенно сульфидные свинцово-цинковые (месторождение Кызыл-Чин), в которых главенствующую роль играют руды сфалерита и галенита, а флюорит имеет подчинённое значение; 2 – малосульфидные (месторождение Каянчинское и проявления Каясс, Корчугановское, Сильковское и другие), в которых доминирующее значение

имеет флюорит, а содержания сульфидов в рудах не превышают 1-3%. В микроэлементном составе флюорита указанных групп отличия не существенны. В сульфидном Кызыл-Чинском месторождении во флюорите несколько больше сумма РЗЭ и выше нормированные отношения лантана к иттербию и меньшие концентрации сидерофильных элементов: ванадия, кобальта, никеля, хрома, чем в малосульфидных объектах. В отличие от флюоритов стратиформных и грейзеновых месторождений и проявлений в плавиковом шпате эпитеpmального типа наблюдаются меньшие концентрации ванадия, марганца, молибдена, вольфрама, тория, но большие отношения иттрия к гольмию и урана к торию. Следует указать, что флюорит Корчугановского проявления представлен оптически прозрачным плавиковым шпатом октаэдрического габитуса с размерами кристаллов до 5-10 см. Этот флюорит имеет контрастные отличия по химизму от всех остальных минеральных индивидов эпитеpmального типа, имеющих фиолетовую окраску. В нём выше концентрации меди, цинка, иттрия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, таллия, отношения иттрия к гольмию, тантала к ниобию, рубидия к стронцию, лантана к европию. Для оптически чистого флюорита свойственна небольшая сумма РЗЭ. Но для него же характерны и заметно низкие концентрации бериллия, марганца, рубидия, стронция, циркония, ниобия, цезия, лантана, церия, празеодима, европия, свинца, тория, а также отношения тория к самарию и лантана к иттербию, указывающих на слабое фракционирование тяжёлых и средних РЗЭ. В Корчугановском флюорите низкие отношения лантана к лютецию, стронция к иттрию, урана к торию, циркония к гафнию (табл.1). На треугольной диаграмме (рис. 1) фигуративные точки составов РЗЭ флюорита попадают в 2 поля: комплексного и селективного составов. При этом флюорит Корчугановского проявления близок по составу к полному. Нормированный спектр РЗЭ флюоритов этого типа плавно снижается в сторону тяжёлых РЗЭ и с заметной негативной аномалией по европию и положительной по гольмию для Корчугановского оптического флюорита. Во всех остальных случаях наблюдается слабая положительная аномалия по европию.

Для Каясского флюорита выявляется тетрадный эффект фракционирования РЗЭ М-типа ($TE_{1,3}$), составляющий 1,49. По многим отношениям элементов флюорит Каяса

резко различается от таковых в хондрите: Y/Ho, Zr/Hf, Sr/Y, La/Eu_N и другим, что указывает на значительную трансформацию соотношений элементов в эпитермальных процессах минералообразования.

Обсуждение результатов и выводы. Фактический материал по геохимии флюорита свидетельствует о резком различии спектров РЗЭ и других элементов в плавленом шпате различных типов оруденения флюорита Горного Алтая, обусловленные дифференцированными условиями минералообразования.

По геологическим условиям образования флюоритового оруденения намечаются 2 модели генерации: 1 – грейзеновый тип, парагенетически связанный с дериватами гранитоидной магмы и 2 – стратиформный и жильный эпитермальный типы флюоритовой минерализации, парагенетически связанные с долеритами мантийной щелочно-базальтовой магмы. Наибольшие перспективы Горного Алтая связываются со стратиформным типом оруденения, типохимические особенности плавленого шпата которого достаточно отчетливо отличаются по целому комплексу признаков от других типов.

Типохимизм флюорита стратиформного типа, в том числе, и Янтерекского проявления достаточно показателен повышенными концентрациями европия, самария, суммы РЗЭ и других элементов (таблица). Содержания $C_{орг}$ в рудовмещающих тонкослоистых известняках рудовмещающей толщи Янтерека колеблются от 0,5 до 2,4%. Повышенные концентрации органического вещества сапропелевого типа в известняках, вероятно, и определяли специфические физико-химические условия формирования флюоритовой минерализации стратиформного типа, указывающие на высоко восстановленный режим и, как следствие, пониженный кислородный потенциал. Известно, что миграционная способность лантаноидов зависит от температуры, катионного состава раствора и окислительно-восстановительного потенциала среды минералообразования [8, 9]. Повышенный восстановительный потенциал среды минералообразования в стратиформных объектах, по сравнению с грейзеновыми и эпитермальными жильными, обеспечивал разделение лантаноидов и особенно европия по схеме трансформации европия ($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$) в более восстановленную форму. Наличие естественного геохимического барьера в виде восстановительной среды под экраном и повышенная

способность европия к восстановлению обеспечивали режим разделения РЗЭ и других элементов, наиболее показательным из которых является отношение La/Eu_N, являющееся минимальным в стратиформных объектах (таблица). Кроме того, для флюорита Янтерекского проявления устанавливается, в отличие от других типов оруденения флюорита Горного Алтая, W – тип тетрадного эффекта фракционирования, характерного для морских, грунтовых вод, известняков и некоторых типов седиментогенеза [13, 14]. Следовательно, формирование стратиформного оруденения флюорита проходило с участием РЗЭ карбонатной матрицы известняков с повышенным содержанием углерода в процессе гидротермально-метасоматического минералообразования.

Таким образом, во флюоритах различных геолого-промышленных типов оруденения проявлены контрастные геохимические отличия, позволяющие типизировать флюориты по геохимическим признакам.

Список литературы

1. Гусев А.И. Количественная и геолого-экономическая оценка прогнозных ресурсов плавленого шпата Алтайского края. – М., 2002. – 25 с.
2. Гусев А.И. Геолого-промышленные типы и прогнозная оценка флюоритового оруденения Горного Алтая // Современные наукоёмкие технологии, 2012, № 1. – С. 13-17.
3. Данилов В.В., Гусев А.И. Флюоритовое оруденение северной части Горного Алтая // Вестник Томского государственного университета, 2003. – № 3. – С. 231-233.
4. Коплус А.В., Пузанов Л.С. Закономерности размещения и условия формирования флюоритового оруденения Горного Алтая // Изв. ВУЗов. Сер. геол. и разведка, 1976. – № 8. – С. 77-85.
5. Коплус А.В., Алиева О.З. Среднемасштабное прогнозирование флюоритонности на северо-востоке Горного Алтая // Руды и металлы, 1997. – №5. – С.19-27.
6. Коплус А.В., Алиева О.З. Флюоритонные рудные комплексы Алтае-Саянской складчатой области // Руды и металлы, 1998. – №5. – С. 17-25.
7. Минеев Д.А. Исследование свойств и возможностей тройной диаграммы $\Sigma Ce - \Sigma Y_1 - \Sigma Y_2$ // Геохимия, 1965. – № 12. – С. 1204-1211.
8. Минеев Д.А. Лантаноиды в минералах. – М.: Недра, 1969. – 180 с.
9. Редкие и рассеянные элементы, химия и технология. – М., 1996. – 320 с.
10. Селин П.Ф. Геология Южно-Калгутинского флюорит-вольфрамового месторождения (Горный Алтай) // Минерально-сырьевая база Республики Алтай: состояние и перспективы развития (материалы регионального совещания). – Горно-Алтайск, 1998. – С. 44-47.
11. Anders E., Greevesse N. Abundances of the elements: meteoric and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. – V. 53. – Pp. 197-214.
12. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // Geochim Cosmochim Acta, 1999. – V. 63. – №3/4. – Pp. 489-508.
13. Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetrad effect observed in marine environment // Geochim J., 1979. – V. 13. – Pp. 19-22.
14. Takahashi Y., Yoshida H., Sato N., Hama K., Yusa Y., Shimizu H. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit. Central Japan // Chem. Geol., 2002. V. 184. – Pp. 311-335.