УДК 550.4:551.3:553.3/4

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИИ МИНЕРАЛОВ КУМИРСКОГО СКАНДИЙ-УРАН-РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРНОГО АЛТАЯ

Гусев А.И., Гусев Н.И.

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

Приведены геохимические данные по 18 пробам различных минералов комплексного скандий-уран-редкоземельного Кумирского месторождения Горного Алтая. Различимы два типа руд: «белые», сопровождаемые альбитовыми метасоматитами и «чёрные» – ассоциированные с биотитовыми метасоматитами. Последние связаны с отделением растворов из базальтоидной магмы, а первые – из гранитоидной. Минералы «чёрных» руд характеризуются повышенными концентрациями ванадия, хрома, никеля и с ними кристаллизовалась основная масса минералов скандия. Позднее происходило внедрение аляскитовых гранитоидов, с которыми парагенетически связана кристаллизация руд урана и редких земель. В минералах обоих типов проявлен тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов М-типа, обусловленный наличием в растворах фтор-комплексов. Минералы «чёрных» руд кристаллизовались при снижении кислотности среды, а «белых» руд – при повышении кислотности среды минералообразования.

Ключевые слова: метасоматиты, руды, тортвейтит, альбит, биотит, монацит, ортит, флюорит, турмалин, скандий, уран, редкие земли, М- тип тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ

SOME ASPECTS OF GEOCHEMISTRY MINERALS KUMIRSKII SCANDIUM-URAN-RARE EARTH ELEMENTS DEPOSIT OF MOUNTAIN ALTAI

Gusev A.I., Gusev N.I.

Shukshin Altai State Academy of Education, c. Biisk, anzerg@mail. ru

Geochemical data on 18 probes of different minerals of Kumirskoe scandium-uranium-rare earth elements deposit of Mountain Altai. Two types or ores distinguished: «white», accompanied by albite metasomatic rocks and “black”- association with biotite metasomatic rocks. The last related with separation solutions from basalts magmas but the first – from granitoids. Minerals of «black» ores characterized by high concentration of vanadium, chromium, nikel and with its crystallizated basic mass of minerals scandium. Alaskite granitoids injected late with it related parageneticaly crystallization of ores uranium and rare earth elements. The tetradic effect fractionation of rare earth elements M-type display in minerals of both types ores, that it is causing by presence of ftor-complexes in hydrothermal solutions. Minerals of «black» ores crystallizated for reducing of acidic of environment but of «white» ores – for increasing acidic of environment mineralization

Keywords: metasomatic rocks, ores, thortveitite, albite, biotite, monazite, orthite, fluotite, tourmaline, scandium, uranium, rare earth elements, M- type tetradic effect fractionation of rare earth elments

Изучение элементов-примесей в минералах руд и горных пород имеет большое теоретическое, прикладное и экономическое значение [2, 3, 6, 10]. Это особенно важно для месторождений, парагенетически связанных с основными и кислыми магматическими образованиями к которым и относится комплексное Кумирское месторождение. Формирование руд этого месторождения связано с дайками долеритов и анорогенными гранитоидными системами, к которым и относится рудогенерирующий Кумирский шток [1, 4]. Целью исследования является изучение концентраций элементов-примесей в минералах комплексного скандий-уран-редкоземельного Кумирского месторождения методами ICP-MS и ICP-AES.

Результаты исследований

На месторождении выделено два типа скандий-редкозмельных руд, различающиеся по вещественному составу и условно называемых «чёрными» и «белыми».

«Белые» руды – это светлоокрашенные мелко-среднезернистые существенно альбитовые метасоматиты с редкими прожилками турмалина 1 генерации, флюорита 1 генерации и сульфидов, локализующиеся, в основном, в аляскит-порфирах. Эти руды связаны с гранитоидами.

«Чёрные» руды – тёмноокрашенные (чёрные, тёмно-серые, фиолетово-чёрные) флюорит-биотитовые метасоматиты с турмалином 2 генерации, флюоритом 2 генерации, тяготеющие к экзоконтактовым частям штока. «Чёрные руды» парагенетически связаны с базальтоидной магмой (с дайками долеритов).

Сульфидная минерализация представлена пиритом, реже пирротином, халькопиритом, сфалеритом, арсенопиритом.

Редкоземельная (гадолинит, абукумолит, таленит, ортит, монацит) минерализация образуют мелкую (0,01-1, 0 мм) вкрапленность в светлых метасоматитах и сопровождаются урановой (уранинит, настуран, браннерит, коффинит, метацейнерит, эпи-

янтинит), ториевой (торит) и бериллиевой (гадолинит, берилл, бертрандит) минерализацией. Встречаются также фторапатит и топаз. Постоянное присутствие в рудах урановых и ториевых минералов обусловливает их повышенную радиоактивность.

Более поздняя скандиевая (тортвейтит) минерализация ассоциирует с турмалином 2 генерации, иногда гранатом и образует вкрапленность и гнёзда. Выделения торвейтита не превышают 1 мм в размере. Турмалин и гранат образуют крупные вкрапленники до 0,5 см и редкие гнёзда размерами до 0,7×1,8 см. среди биотитовых метасоматитов.

Нами изучено содержание элементов-примесей в 18 пробах различных минералов Кумирского месторождения, представленных в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Элементы-примеси в минералах Кумирского месторождения (г/т)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V	6,1	774	7,85	123	3,86	4,6	80,5	70,7	34,8
Cr	6,6	42,6	10,5	13,8	5,6	4,92	31,6	113	45,0
Co	0,5	8,0	0,6	17,9	0,5	0,5	14,2	18,6	12,4
Ni	1,1	29,9	1,2	18,1	1,0	1,0	31,4	21,6	20,6
Cu	4,1	26,4	2,28	338	15,2	10,6	3,16	4,8	5,5
Zn	4,4	16,9	20,7	152	14,4	4,7	67,2	79,9	65,6
Rb	342,4	13,8	3,95	26,1	17,4	2,0	18,6	30,1	62,1
Sr	563	336	20,8	9,7	242	217	150	73,2	94,6
Nb	0,5	2,9	1,89	88,6	3,45	0,73	3,05	6,27	12,5
Cs	0,21	0,65	10,4	10,3	0,27	0,1	0,66	0,61	0,7
Ba	20,8	135	37,3	34,6	27,3	20,2	49,7	79,6	29,5
Pb	4,1	12,8	6,95	18,3	12,6	6,16	5,02	6,09	7,1
Th	0,1	0,9	4,82	15,7	0,74	0,11	1,35	1,24	11,3
La	0,45	5,94	7,32	102,4	4,59	1,34	3,41	3,66	5,86
Ce	0,9	11,9	12,7	178	20,0	2,63	7,34	7,98	11,4
Pr	0,17	1,75	1,09	34,6	4,09	0,37	1,13	1,18	1,89
Nd	0,74	7,34	2,92	67,5	21,5	1,81	6,61	5,96	8,91
Sm	0,25	2,65	1,28	9,5	15,5	0,62	2,26	2,31	5,41
Eu	0,15	0,16	0,083	1,76	0,16	0,15	0,66	0,96	0,09
Gd	0,35	1,77	1,93	16,5	18,7	1,23	2,43	2,78	6,99
Tb	0,069	0,33	0,5	3,4	4,06	0,32	0,52	0,55	1,73
Dy	0,46	1,79	4,23	10,5	24,6	2,87	2,98	3,87	9,27
Ho	0,12	0,34	1,06	3,8	3,91	0,96	0,57	0,82	1,42
Er	0,48	0,52	3,38	7,2	9,26	3,11	1,7	2,24	3,16
Tm	0,096	0,11	0,74	2,5	1,64	0,52	0,28	0,36	0,37
Yb	0,66	0,47	4,69	17,8	13,1	3,35	1,86	2,07	2,11
Lu	0,11	0,13	0,73	2,3	1,91	0,8	0,25	0,36	0,28
Y	5,11	10,8	140	9500	247	38,4	19,2	23,6	82,0
Ga	0,9	55,9	0,96	3,5	2,65	0,64	13,8	12,4	14,3
Zr	4,32	25,6	5,01	1,1	5,6	1,9	56,6	247	60,1
Sc	0,2	190	20,2	-	14,0	23,5	6,9	8,16	10,5
Hf	0,13	1,66	3,24	2,6	0,59	0,14	1,54	5,82	0,73
Ta	0,1	0,1	0,66	10,5	0,15	0,1	0,23	0,46	3,76
Mo	5,74	7,95	6,34	26,1	33,3	17,9	9,4	16,5	10,4
Sb	0,47	0,79	0,26	11,2	1,19	0,36	5,01	4,23	4,4
Sn	0,94	4,12	0,56	1,3	0,44	1,38	81,5	102	97
Be	1	11,0	5,37	14,6	3,5	1,0	1,88	1,66	10,4
W	38,9	10,1	16,9	28,9	236	103	16,5	44,9	16,9
U	0,37	4,35	1,14	98,5	0,78	0,1	0,56	0,74	2,31
Li	20,8	27,9	4,4	123	2,23	1,55	47,5	68,9	70,5
Ge	0,1	0,53	0,1	5,5	0,57	0,1	1,61	1,37	1,5
Ag	0,021	0,04	0,015	3,7	0,12	0,055	0,013	0,023	0,02
Bi	1,09	0,48	0,49	9,8	7,41	4,12	0,44	1,12	1,2
ΣTR	10,12	61,8	182,6	9958	390	58,5	51,2	58,7	140,9
$(La/Yb)_N$	0,45	8,3	1,03	3,8	0,23	0,26	1,21	1,17	1,83

Примечание. Анализы выполнены методами ICP-MS и ICP-AES в Лабораториях ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) и ИМГРЭ (г. Москва). 1 – альбит; 2- гранат; 3 – флюорит 1 генерации; 4- тортвейтит; 5, 6 – кальцит; 7, 8, 9 – турмалин 1 генерации.

Таблица 2

Элементы-примеси в минералах Кумирского месторождения (г/т)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V	27	6,23	4,7	65,5	76,8	90,1	53,6	83,7	125,3
Cr	4,6	7,79	5,5	2,3	3,5	68,5	47,4	61,9	185,2
Co	0,7	0,6	0,6	0,8	0,9	70,2	348	99,7	104,3
Ni	1,4	1,18	1,2	1,1	1,4	34,5	40,4	31,9	74,4
Cu	5,5	119	35,6	3,8	12,7	211	72,2	109	273,3
Zn	4,6	47,1	7,7	6,8	12,9	23,7	55,7	24,2	27,6
Rb	12,9	29,9	2,6	20,5	34,7	271	226	272	5,1
Sr	1100	110,4	505	10,2	15,6	208	47,1	228	20,8
Nb	30,9	12,3	5,1	213,6	553,7	8,42	6,83	6,93	30,1
Cs	15,7	25,03	10,18	12,6	13,6	11,8	8,33	10,4	10,2
Ba	76	54,6	21,6	30,4	45,7	371	117	611	50,3
Pb	11,5	86,7	16,1	9,6	115	41,6	26,1	35,5	15,7
Th	128	10,75	45,6	15,8	22775	6,11	9,74	6,1	5,1
La	66,3	1,39	29,5	61224	23458	103	244	80,0	70,4
Ce	114	2,86	105	73626	56854	249	537	194	175,1
Pr	13,8	0,39	22,6	162,2	6785	31,5	63	22,2	18,6
Nd	45,1	1,7	118	788,1	15786	111	215	81,0	75,4
Sm	7,9	0,9	91,4	146,3	1267	27,8	37,5	20,2	15,2
Eu	1,52	0,08	6,2	111,6	98,7	0,85	1,72	0,73	0,5
Gd	8,8	0,9	86,1	195,7	207,8	15,9	25,2	12,8	10,5
Tb	1,2	0,33	28,5	25,8	30,5	2,14	2,92	1,96	1,8
Dy	6,8	1,65	203,6	268,2	306,1	8,61	12,1	8,45	7,3
Ho	1,5	0,33	33,2	19,23	22,7	1,15	1,81	1,25	0,9
Er	3,8	0,53	96,8	56,3	62,8	2,69	4,25	2,6	1,7
Tm	0,7	0,16	25,2	13,2	14,8	0,43	0,58	0,37	0,25
Yb	7,1	11,39	175	83,1	93,6	2,82	3,89	2,56	4,8
Lu	0,5	0,39	24,6	10,6	12,7	0,33	0,52	0,31	0,6
Y	43,5	32,92	302	65625	456,7	25,9	47,4	25,7	83,7
Ga	6,8	12,37	11,8	8,9	5,8	33,4	21,6	34,3	18,5
Zr	14,6	14,53	17,8	15,6	12,6	169	121	126	18,7
Sc	12,5	20,4	23,7	112	45,8	17,9	9,35	22,5	125,8
Hf	1,29	2,17	2,7	3,4	12,8	4,69	3,99	3,34	2,5
Ta	2,4	3,79	1,3	122,7	223,6	0,68	0,46	0,5	11,8
Mo	25,3	291	56,8	14,7	10,8	2,42	0,94	1,47	2,1
Sb	20,7	6,26	2,4	3,7	4,3	32,2	25,9	28,5	10,1
Sn	30,4	20,85	18,9	12,3	11,9	13,2	7,25	12,9	1,2
Be	15,8	11,74	16,8	12,9	13,8	22,8	18,4	22,4	5,7
W	22,2	509	346	34,2	22,8	11,5	5,48	8,03	2,6
U	65,2	0,43	0,9	3,8	5,8	9,18	4,13	8,36	2,5
Li	275	53	33	45	34	158	125	191	18,7
Ge	3,7	2,46	3,7	4,8	4,6	1,7	2,4	1,81	5,7
Ag	0,12	0,78	0,9	0,6	0,7	2,05	1,31	2,17	0,6
Bi	3,2	51,5	45,8	12,6	11,7	20,0	29,0	12,4	13,7
ΣTR	322,5	55,9	1347,7	202355	105456	583,1	1197	454	466,7
$(La/Yb)_N$	6,17	0,08	0,11	486,5	165,5	24,11	41,4	20,6	9,67

Примечание. Анализы выполнены методами ICP-MS и ICP-AES в Лабораториях ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург) и ИМГРЭ (г. Москва). 1 – апатит; 2, 3 – кварц «льдистый»; 4 – ортит; 5 – монацит; 6, 7, 8 – пирит; 9 – турмалин 2 генерации.

Сумма редких земель в различных минералах руд варьируют от 10 до 202355 г/т (максимально в монаците и ортите). Отношение $(La/Yb)_N$ колеблются от 0,08 до 486,5, указывая на раличный тип дифференциации редких земель (максимально в монаците и ортите, минимально – в кварце). Для минералов «чёрных» руд характерны повышенные концентрации ванадия, хрома, никеля (элементов базальтоидных магм).

В минералах «белых» и «чёрных» руд проявлен тетрадный эффект фракционирования (ТЭФ) редкоземельных элементов М-типа. Значимые его величины варьируют от 1,13 до 1,49. Известно, что фракционирование РЗЭ при тетрад-эффекте происходит при участии сложных комплексных соединений фтор-комплексов. Значения ТЭФ РЗЭ и некоторые отношения элементов приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Отношения элементов и значения тетрадного эффекта фракционирования (ТЭФ) РЗЭ в минералах Кумирского месторождения

Отношения эле-ментов и значения ТЭФ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Отношения в хондритах
Y/Ho	42,6	318	132	2500	63,2	40,0	33,7	28,8	57,7	29,0
Zr/Hf	33,2	15,4	1,55	0,42	9,49	13,6	36,8	42,4	82,3	36,0
La/Nb	0,9	2,05	3,87	1,16	1,33	1,84	1,12	0,58	0,47	30,75
La/Ta	4,5	59,4	11,1	9,7	30,6	13,4	14,8	7,9	1,56	17,57
Sr/Eu	3753	2100	25,1	5,5	1512	1447	227,3	76,2	1051	100,5
Eu/Eu*	1,23	0,22	0,16	0,43	0,029	0,52	0,87	1,17	0,045	1,0
Sr/Y	110,2	31,1	0,15	0,001	0,98	5,65	7,8	3,1	1,15	4,62
$TE_{1,3}$	0,96	1,03	1,13	1,08	1,28	0,93	1,0	0,99	1,15	-

Примечание. $TE_{1,3}$ – тетрадный эффект фракционирования РЗЭ (среднее между первой и третьей тетрадами) по В. Ирбер [9]; $Eu^* = (Sm_N+Gd_N)/2$. Значения в хондритах приняты по [8]. 1 – альбит; 2 – гранат; 3 – флюорит; 4 – тортвейтит; 5, 6 – кальцит; 7, 8, 9 – турмалин 1 генерации.

Таблица 4

Отношения элементов и значения тетрадного эффекта фракционирования (ТЭФ) РЗЭ в минералах Кумирского месторождения

Отношения элементов и значения ТЭФ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Отноше-ния в хон-дритах
Y/Ho	29,0	99,8	9,1	2933	20,1	22,5	26,2	20,6	93,0	29,0
Zr/Hf	11,3	6,7	6,6	4,6	0,98	36,0	30,3	37,7	7,5	36,0
La/Nb	2,1	0,11	5,8	286	42,3	12,2	35,7	11,5	2,34	30,75
La/Ta	27,6	0,37	22,7	499	104,9	151,5	530	160	6,0	17,57
Sr/Eu	724	1380	81,5	0,09	0,16	245	27,4	312	41,6	100,5
Eu/Eu*	0,65	0,27	0,21	2,04	0,37	0,11	0,16	0,13	0,12	1,0
Sr/Y	25,3	3,25	1,7	0,005	0,34	8,0	0,99	8,87	0,25	4,62
$TE_{1,3}$	0,95	1,23	1,36	1,09	1,49	1,13	1,05	1,13	1,2	-

Примечание. $TE_{1,3}$ – тетрадный эффект фракционирования РЗЭ (среднее между первой и третьей тетрадами) по В. Ирбер [9]; $Eu^* = (Sm_N+Gd_N)/2$. Значения в хондритах приняты по [8]. 1 – апатит; 2, 3 – кварц «льдистый»; 4 – ортит; 5 – монацит; 6, 7, 8 – пирит; 9 – турмалин 2 генерации.

На диаграмме соотношений Y/Ho – $TE_{1,3}$ тренды увеличения значений ТЭФ коррелируются с уменьшением величин отношений Y/Ho. Однако для минералов «чёрных» руд величины этих отношений намного выше хондритовых значений, а для «белых» руд отношения Y/Ho уменьшаются от величин выше хондритовых к значениям меньше хондритовых (рис. 1). Наибольшие значения ТЭФ отвечают наименьшим величинам отношений Y/Ho.

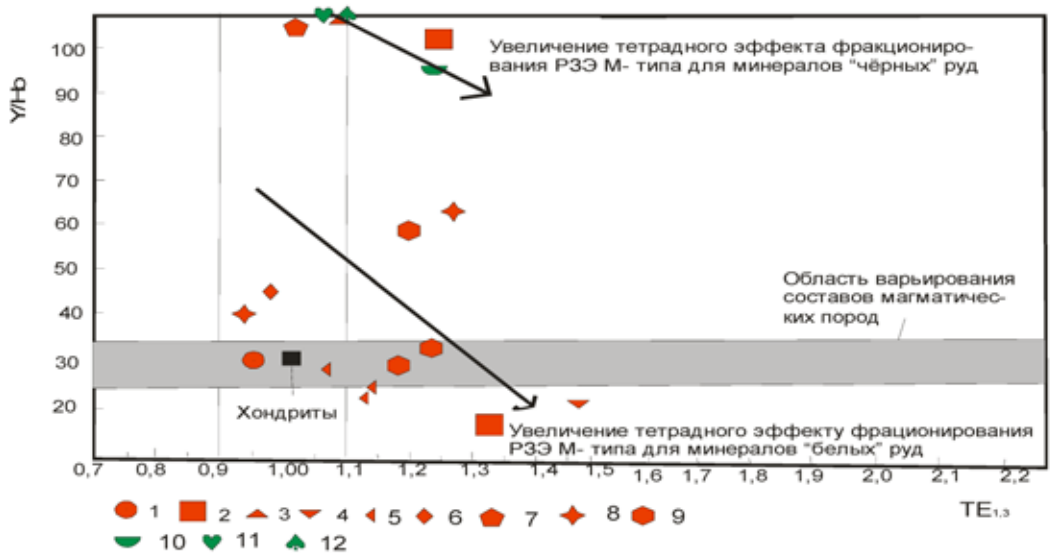

Рис. 1. Диаграмма соотношений Y/Ho – $TE_{1,3}$ для минералов «белых» и «чёрных» руд месторождения Кумир.
Минералы «белых» руд: 1 – апатит; 2 – кварц «льдистый»; 3 – ортит; 4 – монацит; 5 – пирит; 6 – альбит; 7 – флюорит; 8 – кальцит; 9 – турмалин 1 генерации;
минералы «чёрных» руд: 10 – турмалин 2 генерации; 11 – гранат; 12 – тортвейтит

На диаграмме Eu/Eu* – $TE_{1,3}$ тренды варьирования соотношений для минералов «белых» и «чёрных» руд пересекаются (рис. 2).

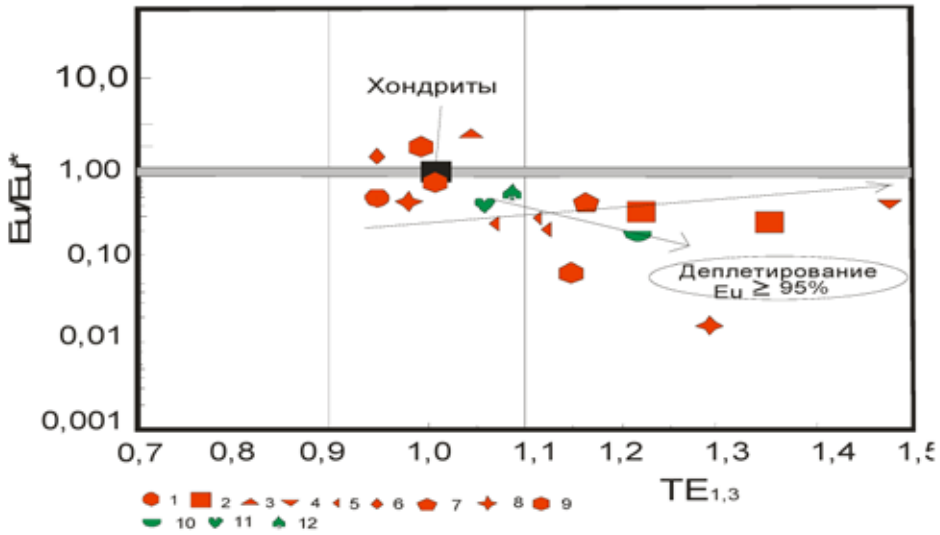

Рис. 2. Диаграмма соотношений Eu/Eu – $TE_{1,3}$ для минералов «белых» и «чёрных» руд месторождения Кумир. Условные обозначения как на рис. 1*

Оба тренда показывают деплетирование гидротермальных растворов на Eu.

Интерпретация результатов и выводы

Таким образом, содержания и соотношения элементов-примесей в минералах «белых» и «чёрных» руд различаются. Разные положения трендов на приведенных дигараммах зависят от физико-химических параметров среды минералообразования. Сравнение величин отношений Eu/Eu* для приведенных данных показывает, что чем выше указанное отношение, тем выше кислотность среды, согласно рядам кислотности-щёлочности А.А. Маракушева [7] для ряда элементов Sm, Gd, Eu в водно-сероводородных растворах при стандартных условиях. Следовательно, тренд изменения соотношений Eu/Eu* и $TE_{1,3}$ для минералов «чёрных» руд объясняется уменьшением кислотности среды минералообразования, а для минералов «белых» руд – увеличение кислотности среды кристаллизации. Таким образом, отложение минералов скандия происходило при снижении кислотности, а минералов урана и редких земель – в условиях повышения кислотности среды кристаллизации.

Список литературы

1. Гусев А.И. Минерагения и полезные ископаемые Алтайского края. – Бийск: Изд-во ГОУВПО АГАО, 2011. – 365 с.

2. Гусев А.И. К геохимии флюорита Горного Алтая // Успехи современного естествознания, 2013. – № 11. – С. 103-108.

3. Гусев А.И. К геохимии сульфидных минералов месторождений Солонешенского рудного района Горного Алтая // Современные наукоёмкие технологии, 2013. – №12. – С. 106-111.

4. Гусев А.И., Гусев Н.И., Ефимова И.В. Магматизм и оруденение Кумирского рудного поля, Горный Алтай // Руды и металлы, 2009. – № 6. – С. 21-28.

5. Гусев А.И., Гусев Н.И. Петрология и геохимия субвулканических тел Кумирского месторождения Горного Алтая // Геология и минеральные ресурсы Сибири, 2013. – № 1. – С.64-70.

6. Иванов В.В., Белевитин В.В., Борисенко Л.Ф. и др. Средние содержания элементов-примесей в минералах. – М.: Недра, 1973. – 208 с.

7. Маракушев А.А. Термодинамические факторы образования рудной зональности скрытого оруденения на основе зональности гидротермальных месторождений. – М.: Наука. – 1976. – С. 36-51.

8. Anders E., GreevesseN. Abundences of the elements: meteoric and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – V. 53. – P. 197-214.

9. 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. – P. 489-508.

10. Kempe U., Wolf D. Anomalously high Sc contents in ore minerals from Sn-W deposits: Possible economic significance and genetic implications // Ore geology Reviews, 2006. – V. 28. – Pp. 103-122.