

УДК 549.2/8: 550.4

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ В ШЕЕЛИТАХ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ

Гусев А.И.

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

Приведены данные по содержаниям редкоземельных элементов в шеелитах различных месторождений Горного Алтая: скарново-шеелитовых, жильных кварц-шеелитовых, гидротермально-метасоматических кварц-шеелитовых, грейзеновых молибден-редкометалльно-вольфрамитовых, золото-медно-скарновых и золото-скарновых, золото-черносланцевых. Поведение редкоземельных элементов в шеелитах различных месторождений определяется физико-химическими параметрами среды кристаллизации шеелита. Проявлен тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов в шеелитах M- и W-типов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, шеелит, геолого-промышленные типы оруденения, тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов

PECULIARITIES BEHAVIOR OF LANTHANIDE IN SCHEELITES SOME DEPOSITS OF MOUNTAIN ALTAI

Gusev A.I.

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

Data on concentration of rare earth elements in scheelites different deposits of Mountain Altai: skarn-scheelite, lode quartz-scheelites, hydrothermal-metasomatic quartz-scheelites, greisens molybdenum-tungsten, gold-copper-skarns and gold-skarns, gold black shale. Behavior of rare earth elements in scheelites different deposits define by physico-chemical parameters of environment crystallization of scheelite. The tetrad effect fractionation of REE M- and W-types display.

Keywords: rare earth elements, scheelite, geology-industrial types of ore mineralization, tetrad effect fractionation of REE M- and W-types

Редкоземельные элементы (РЗЭ) признаны наиболее информативными типоморфными примесями в шеелите [2, 3, 5, 6]. В Горном Алтае шеелит встречается во многих типах месторождений [1, 4, 7, 12, 13]. Нами РЗЭ в шеелитах проанализированы в скарново-шеелитовых, золото-медно-скарновых, золото-скарновых, скарновых золото-редкометалльных, золото-черносланцевых, жильных кварц-шеелитовых, грейзеновых молибденит-редкометалльно-вольфрамитовых и стратиформных гидротермально-метасоматических кварц-шеелитовых месторождениях Горного Алтая. Для сравнения данные по концентрациям РЗЭ в шеелитах сопоставлены с содержаниями лантаноидов для сходных генетических типов и по другим регионам (Северный Кавказ, Средняя Азия, Восточный Саян, Приморье). В сообщении использован 93 анализ шеелитов (табл. 1), выполненных методом ICP-MS в лаборатории ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург).

На треугольной диаграмме $\Sigma (La - Nd) - \Sigma (Sm - Ho) - \Sigma (Tb - Lu)$ фигуративные точки составов РЗЭ в шеелитах всех промышленно-генетических типов месторождений Горного Алтая попадают в комплексное лантан-иттриевое поле,

подчеркивая региональную специфику соотношений различных групп лантаноидов в анализируемом вольфрамите – низкие содержания тяжёлых лантаноидов группы тербия-лютеция при некотором варьировании спектра лёгких и средних РЗЭ. При этом в скарново-шеелитовом типе (Никольское, Шемиловское, Плитнинское, Светлое) отмечаются самые низкие концентрации элементов группы Sm – Ho. В этом типе месторождений концентрации РЗЭ в шеелитах весьма однородны. Отношение Y / Ce в них дают узкий интервал колебаний от 1,4 до 1,45. На диаграмме составы лантаноидов скарново-шеелитовых месторождений и проявлений Горного Алтая располагаются между полями вольфрамитов кальция Тырныауза (Северный Кавказ) и Кара-Тюбе (Средняя Азия) (рис. 1).

В шеелитах золото-медно-скарновых (Синюхинское) и золото-скарновых (Чойское) месторождений, локализующихся в обособленном поле диаграммы, характерны более высокие концентрации суммы иттриевых земель, а также появление в шеелитах этой группы месторождений диспрозия и тулия.

В вольфраматах кальция скарнового золото-редкометалльного проявления Карагу

эта тенденция относительных увеличений иттрия в сравнении с церием сохраняется и происходит параллельное увеличение концентраций тяжёлых лантаноидов в сравнении с лёгкими.

Таблица 1
Состав РЗЭ (в пересчёте на TR₂O₃) в шеелитах месторождений Горного Алтая (г/т)

Элементы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
La	3,4	4,4	3,5	4,1	6,5	6,6	6,8	6,7	10,9	15,6	8,4	10,8	7,0	7,2	6,4	6,8
Ce	22,8	21,6	22,7	22,2	13,7	19,1	15,7	13,9	12,2	10,7	18,7	13,9	17,0	19	17	17
Pr	12,8	13,1	12,8	12,9	5,5	5,2	5,6	5,3	12,2	8,7	9,5	11,4	10,2	13	9,1	8,3
Nd	11,9	12,2	12,1	12,0	17,7	13,1	15,9	12,9	10,1	9,0	9,2	10	10	11	10	8
Sm	7,5	7,8	7,5	7,3	9,5	10,8	10,2	10,7	10,6	13,1	14,1	11	5	7	5	7,2
Eu	0,5	0,5	0,4	0,5	1,0	1,1	1,2	1,2	2,8	2,0	1,8	2,7	0,2	0,9	0,3	0,4
Gd	7,0	7,1	7,5	7,0	9,7	9,2	9,5	8,9	9,7	6,2	6,1	9,6	4,4	5,8	5,8	7,8
Tb	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	1,1	1,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
Y	32,3	31,1	31,8	32,2	32,0	30,2	33,5	41,1	28,7	29,6	28,5	26	43	34	41	41
Dy	0,3	0,28	0,29	0,26	0,3	1,3	1,9	4,2	4,4	4,8	3,1	3,3	0,7	0,4	2,1	1,1
Ho	0,1	0,2	0,1	0,1	1,0	1,2	1,1	1,0	0,8	0,9	0,7	0,7	0,4	0,1	0,6	0,6
Er	0,8	1,0	0,8	0,7	1,1	1,1	1,1	1,1	0,7	0,8	0,9	0,8	0,6	0,3	0,7	0,8
Tm	0,2	0,25	0,21	0,22	0,1	0,2	0,3	0,8	0,5	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1	0,5	0,4
Yb	0,5	0,7	0,6	0,8	1,6	1,5	1,6	1,4	0,5	1,8	1,1	1,5	0,9	0,3	1,1	0,8
Lu	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2
ΣTR	100	100	100	100	100	101	105	110	105	105	104	103	100	99	100	101
Y/Ce	1,42	1,44	1,4	1,45	2,34	1,58	2,13	2,95	2,35	2,77	1,52	1,9	2,5	1,7	2,4	2,4
(La/Yb) _N	4,5	4,2	3,9	3,4	2,7	2,9	2,8	3,2	14	5,7	5	4,8	5,1	16	3,8	5,6

Примечания. Месторождения Горного Алтая: скарново-шеелитовые: 1 – Плитинское, 2 – Щемилловское, 3 – Николаевское, 4 – Светлое; золото-медно-скарновые и золото-скарновые: 5 – Синохинское, 6 – Чойское; скарново-золото-редкометалльное: 7 – Карагу; золото-черносланцевое: 8 – Лог № 26; жильные кварц-шеелитовые: 9 – Осиновское, 10 – Урзайсайское, 11 – Токаревское, 12-Дмитриевское; грейзеновые молибденит-вольфрамитовые: 13 – Калгутинское, 1 генерация шеелита, 14 – Калгутинское, 2 генерация шеелита, 15 – Шинокское, 16 – Кольванское.

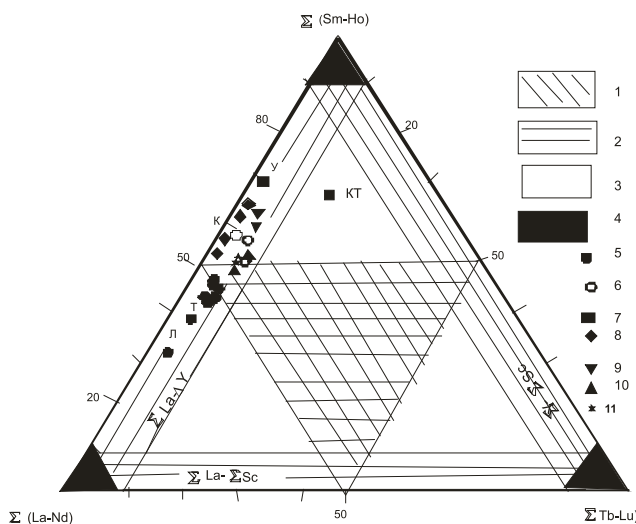


Рис. 1. Диаграмма $\Sigma (La-Nd) - \Sigma (Sm-Ho) - \Sigma (Tb-Lu)$ составов РЗЭ в шеелитах месторождений Горного Алтая.

Составы лантаноидов по Д.А. Минееву: 1 – полные, 2 – комплексные, 3 – селективные, 4 – редкоселективные. Месторождения Горного Алтая: 5 – скарново-шеелитовые, 6 – жильные кварц-шеелитовые, 7 – гидротермально-метасоматические кварц-шеелитовые, 8 – грейзеновые молибден-редкометалльно-вольфрамитовые, 9 – золото-медно-скарновые и золото-скарновые, 10- золото-черносланцевые. Месторождения других регионов: К – Кара-Тюбэ (Средняя Азия), Т – Тырныауз (Северный Кавказ), У – Улуг-Алымское (Вост. Саяны), КТ – Кти-Тебердинское (Северный Кавказ), Л – Лермонтовское (Приморье)

В шеелите золото-черносланцевого месторождения Лог № 26 ещё более высокие концентрации элементов иттриевой группы, что отражается на более высоких отношениях Y/Ce. В них и значительно более высокие концентрации диспрозия, тулия и суммы TR.

Шеелиты жильных кварц-шеелитовых месторождений (Осиновское, Урзайсайское, Токаревское) имеют близкие концентрации РЗЭ с вольфраматами предыдущей группы, но отличаются от последней отсутствием диспрозия. Отношение Y / Ce в них варьирует от 1,52 до 2,77. Характерны самые высокие концентрации Y в шеелите из гидротермально-метасоматических стратиформных рудных тел Токаревского месторождения. Отношение Y / Ce в минерале этого генетического типа достигает 4,96. Для этих шеелитов характерны повышенные норми-

рованные относительно хондрита отношения La к Yb. На диаграмме составов РЗЭ шеелит этого типа занимает промежуточное положение между Уллу-Алымским (Вост. Саяны) и Кти-Тебердинским (Северный Кавказ) стратиформными месторождениями.

На Токаревском месторождении присутствуют руды двух генетических типов: жильного кварц-шеелитового и стратиформного гидротермально-метасоматического. Шеелит стратиформных рудных тел Токаревского месторождения, в отличие от жильного, имеет значительно более высокую сумму TR. При этом установлено, что увеличение суммы TR и в особенности концентраций Y в шеелите обязано процессу селективного обогащения в процессе метасоматического изменения песчаников (табл. 2).

Таблица 2

Спектры РЗЭ в различных образованиях гидротермально-метасоматического изменения пород Токаревского месторождения (в г/т)

Компоненты	Не изменённые песчаники			Изменённые песчаники	Эпидот в изменённых песчаниках
	1	2	3		
La	8,0	7,6	10,5	6,5	6,4
Ce	18,2	18,4	19,3	22,3	22,7
Pr	6,8	7,2	10,1	4,2	4,3
Nd	8,3	8,2	12,7	4,3	4,2
Sm	12,3	13,1	10,4	8,1	8,2
Eu	2,0	1,2	1,5	0,9	0,8
Gd	6,0	5,6	4,5	4,4	4,3
Tb	1,0	0,8	1,1	0,4	0,5
Y	30,8	31,0	20,3	41,8	42,3
Dy	2,3	2,4	2,0	1,3	1,6
Ho	0,5	0,6	1,0	0,2	0,3
Er	0,8	0,9	1,1	0,4	0,5
Tm	0,3	0,2	0,7	0,1	0,1
Yb	2,4	2,6	3,3	3,4	3,6
Lu	0,3	0,2	0,5	0,2	0,2
∑ TR	0,345	0,286	0,306	0,402	0,123
Y/Ce	1,69	1,68	1,05	1,87	1,86

На диаграмме прослеживается чёткий тренд эволюции составов РЗЭ от неизменённых песчаников к изменённым, и далее к эпидоту и шеелиту по стратиформному оруденению Токаревского месторождения (рис. 2). Причина обогащения шеелита иттрием кроется в том, что в процессе предрудного взаимодействия щелочных растворов с песчаниками и кристаллизации альбита, ка-

лиевого полевого шпата, происходил вынос тяжелых РЗЭ из них. Последние обогащались легкими и средними лантаноидами. Тяжелые РЗЭ и иттрий накапливались в растворах. Затем в ходе инверсии кислотности-щелочности растворов происходило отложение редкоземельного эпидота и шеелита, которые характеризуются общим обогащением суммы TR и в особенности иттрием.

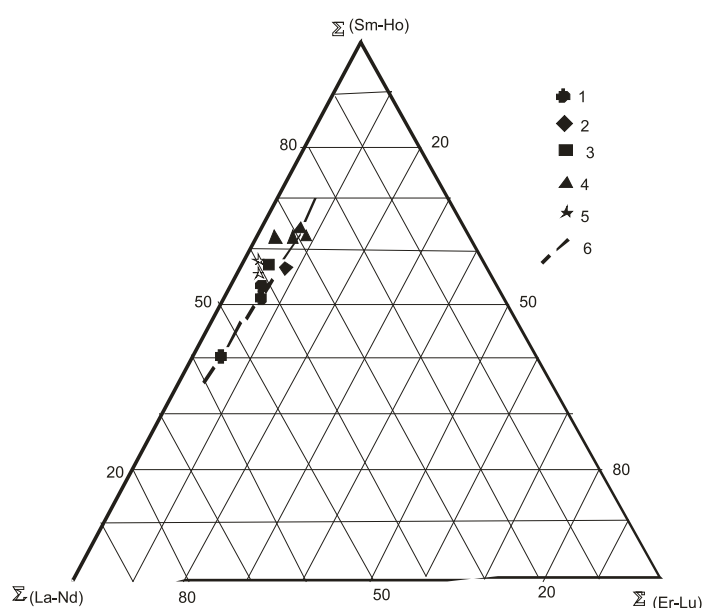


Рис. 2. Тренд эволюции составов РЗЭ в ходе метасоматического изменения песчаников Токаревского месторождения:

1 – неизменённые песчаники, 2 – эпидот в эпидотизированных песчаниках, 3 – эпидотизированный песчаник, 4 – вкрапленный шеелит в изменённых песчаниках, 5 – тренд изменения составов РЗЭ

Грейзеновые молибден-редкометалло-вольфрамитовые (Калгуты, Шинокское) и грейзеновые кварц-шеелитовые (Колыванское) месторождения и проявления характеризуются шеелитами с самыми высокими значениями суммы TR и повышенными концентрациями Y. Для них характерны повышенные отношения $(La/Yb)_N$, указывающие на сильно дифференцированный тип распределения РЗЭ. На диаграмме шеелиты этого типа показывают самые низкие концентрации

скандиевой группы РЗЭ (тербия-лютеция). В поздней генерации шеелита Калгутинского месторождения наблюдается заметное снижение суммы TR, концентраций Y и отношений Y / Ce и резкое повышение отношений La к Yb, знаменующее высокий уровень дифференциации РЗЭ во время кристаллизации второй генерации шеелита.

В шеелитах проявлены 2 типа тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ: М-типа от 1,11 до 2,06 и W-типа от 0,62 до 0,86 (табл. 3).

Таблица 3

Тетрадный эффект фракционирования РЗЭ и отношения некоторых элементов в шеелитах месторождений Горного Алтая (г/т)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
TE _{1,3}	2,06	0,68	1,96	1,82	0,62	0,84	0,76	0,86	1,12	1,11	1,58	1,1	1,26	1,44	1,3	1,3
Eu/Eu*	0,21	0,2	0,16	0,21	0,32	0,33	0,37	0,37	0,84	0,6	0,52	0,79	0,13	0,42	0,57	0,16
Y/Ho	323	156	318	322	32	25	30	41	36	33	41	37	107	341	68	51

Примечание. TE_{1,3} – тетрадный эффект фракционирования РЗЭ по [14] как среднее между первой и третьей тетрадами.

На диаграмме $Y/No - TE_{1,3}$ наблюдаются совершенно противоположные тренды изменения тетрадного эффекта. Увеличение тетрадного эффекта М-типа в шеелитах происходит с увеличением отношений

Y/No в шеелитах, в то время как уменьшение величины тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ связано с уменьшением отношений Y/No в шеелитах со стремлением к области составов магматических пород (рис. 3).

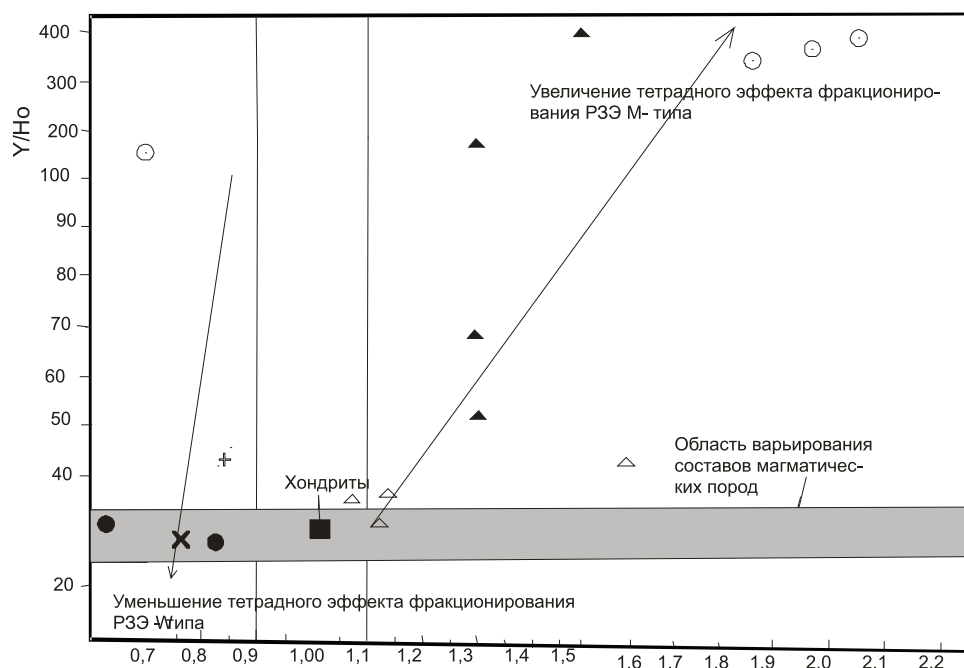


Рис. 3. Диаграмма соотношений $Y/No - TE_{1,3}$ для шеелитов Горного Алтая. Геолого-промышленные типы оруденения: 1 – скарново-шеелитовый, 2 – золото-медно-скарновый, 3 – скарново-золото-редкометалльный, 4 – золото-черносланцевый, 5 – жильный кварц-шеелитовый, 6 – грейзеновый молибденит-вольфрамитовый

Интерпретация результатов. Охарактеризованные особенности поведения РЗЭ в шеелитах указывают на типоморфизм соотношений различных групп лантаноидов для конкретных геолого-промышленных и генетических типов оруденения Горного Алтая. Спектр лантаноидов имеет специфические региональные особенности, характеризующиеся весьма низкими концентрациями группы скандиевых земель (Tb – Lu). Однозначный тренд увеличения суммы TR прямо коррелируется с увеличением концентраций Y. Общая эволюция и тренд изменения спектров РЗЭ от скарново-шеелитовых месторождений к кварцево-шеелитовым, грейзеновым и гидротермально-метасоматическим с последовательным увеличением доли иттриевых земель, совпадает с нарастанием кислотности растворов, формиро-

вавшим шеелитовое оруденение в указанном ряду генетических типов оруденения [8 – 10]. Проявление тетрадного эффекта фракционирования РЗЭ в шеелитах М- и W – типов указывает на высокие содержания и активность в растворах летучих компонентов – Cl, F, H₂O и образование во флюидах фтор- и хлор-комплексов [11, 12].

Заключение

Распределение редкоземельных элементов в шеелитах различных геолого-промышленных типов оруденения Горного Алтая обусловлено различными параметрами флюидного режима и кислотностью среды минералообразования. Тетрадные эффекты фракционирования РЗЭ М- и W-типов обусловлены флюидным режимом и насыщенностью летучими компонентами с образо-

ванием F- и Cl-комплексов, принимавших участие в переносе рудообразующих металлов и редкоземельных элементов.

Полученные данные могут быть использованы в качестве дополнительного признака для идентификации различных формационных типов оруденения по спектрам редкоземельных элементов в шеелитах.

Список литературы

1. Амшинский Н.Н., Ладынина И.Н. Типы вольфрамового оруденения Горного Алтая и закономерности его размещения // Тез. IV конференции по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР. – М., 1981. – С. 36-39.
2. Багдасаров Ю.А. Некоторые черты геохимической вертикальной зональности вольфрамового месторождения Кти-Теберда (Кургашинчатское рудное поле, Кавказ) // Изв. АН СССР, сер. геол., 1979. № 11. С. 107-115.
3. Гетманская Т.И., Щербакова М.Я., Могилевская С.Б. и др. Типоморфные особенности шеелитов Забайкалья по данным ЭПР, люминесценции и нейтронно-активационного анализа // Записки ВМО, 1984. Вып. 4. С.464-474.
4. Говердовский В.А. Геологическая позиция и формационные типы вольфрамового оруденения Горного Алтая и сопредельных территорий Тывы и Монголии / Природные ресурсы Горного Алтая. – Горно-Алтайск, 1997. – С. 86-109.
5. Горобец Б.С., Научитель М.А. Фотолуминесценция минералов группы шеелита / Конституция и свойства минералов. – Киев: Наукова Думка, 1975. Вып. 9. С. 98-105.
6. Горобец Б.С., Кудрина М.А. Типоморфные особенности шеелита по спектрам фотолуминесценции редких земель / Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова Думка, 1976. Вып. 10. С. 82-88.
7. Гусев Н.И., Гусев А.И. Золотогенерирующие рудно-магматические системы Горного Алтая // Руды и металлы, 1998. № 2. С. 67-78.
8. Гусев А.И. Металлогения золота Горного Алтая и южной части Горной Шории. – Томск, Изд-во СГТ, 2003. – 308 с.
9. Гусев А.И. Минерагения и полезные ископаемые Республики Алтай. – Бийск: Изд-во АГАО, 2010. – Бийск: Изд-во АГАО, 2010. – 385 с.
10. Гусев А.И. Минерагения и полезные ископаемые Алтайского края. – Бийск: Изд-во ГОУВПО АГАО, 2011. – 365 с.
11. Гусев А.И., Гусев А.А. Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов // Успехи современного естествознания, 2011 № 5. С.45-49.
12. Гусев А.И. К геохимии сульфидных минералов месторождений Солонешенского рудного района Горного Алтая // Современные наукоёмкие технологии, 2013. № 12. С. 35-41.
13. Сотников В.И. Никитина Е.И. Молибден-редкометалльно-вольфрамовая (грейзеновая) формация Горного Алтая. – Новосибирск: Наука, 1971. – 260 с.
14. 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 Comochim Acta., 1999. – V.63. – № 3/4. – Pp. 489-508.