ГЕОХИМИЯ, 2014, № 12, с. 1124–1129

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПОВЕДЕНИЕ ЛАНТАНОИДОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ИУЛЬТИН (ЧУКОТКА)

© 2014 г. Ю. А. Попова*, А. Ю. Бычков*, **, С. С. Матвеева*, Т. М. Сущевская**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Геологический факультет
119899 Москва, Ленинские Горы
E-mail: julka_p@rambler.ru

**Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 31.01.2014 г.
Принята к печати 26.03.2014 г.

Ключевые слова: *рудообразующий (Sn, W) флюид, редкоземельные элементы, состав минералов, механизмы рудообразования.*

DOI: 10.7868/S0016752514120073

Выявление причин рудообразования, источников и эволюции гидротермальных растворов является важной задачей геохимии. Исследования последних лет, проводимые на материале месторождений олова и вольфрама, направлены с одной стороны, на поиск причин формирования крупных и особо крупных месторождений и, с другой, на уточнение физико-химических параметров образования этих месторождений благодаря новым методам и подходам, позволяющим либо расширить, либо даже изменить генетические представления.

Редкоземельные элементы (РЗЭ), под которыми в данной статье подразумеваются La и лантаноиды, традиционно используются как индикаторы фракционирования вещества в магматических системах и экзогенных процессах. Геохимическими трассерами природы гидротермальных флюидов могут служить те элементы, содержание которых достаточно специфично для растворов различного происхождения и которые сохраняют эту специфичность при обменных реакциях между породой и раствором в процессе фильтрации к зонам рудообразования. Концентрации и соотношения редкоземельных элементов (РЗЭ) в минералах могут быть использованы в качестве индикатора природы и эволюции гидротермальных растворов, так как смешение вод различного генезиса и увеличение доли экзогенных вод в рудоносном флюиде четко отражаются в характере спектров лантаноидов в минералах [1–3].

Для реконструкции поведения РЗЭ в гидротермальном процессе необходимо оценить их концентрации в флюиде. Общепринятым методом определения состава флюида является анализ водных вытяжек в кварце. Однако, следует учесть что этот метод дает информацию о всех типах включений, как первичных, так и вторичных.

На высокотемпературных вольфрамовых месторождениях для восстановления редкоземельно-

Коэффициенты распределения лантаноидов между гидротермальными минералами и раствором (Raimbault, 1985)

Элемент	Коэффициент распределения минерал-раствор		
	флюорит	вольфрамит	шеелит
La	280	85	20000
Ce	280	80	30000
Sm	300	65	6000
Eu	350	100	6000
Tb	550	150	5000
Yb	3000	7500	4500
Lu	4000	7000	4000

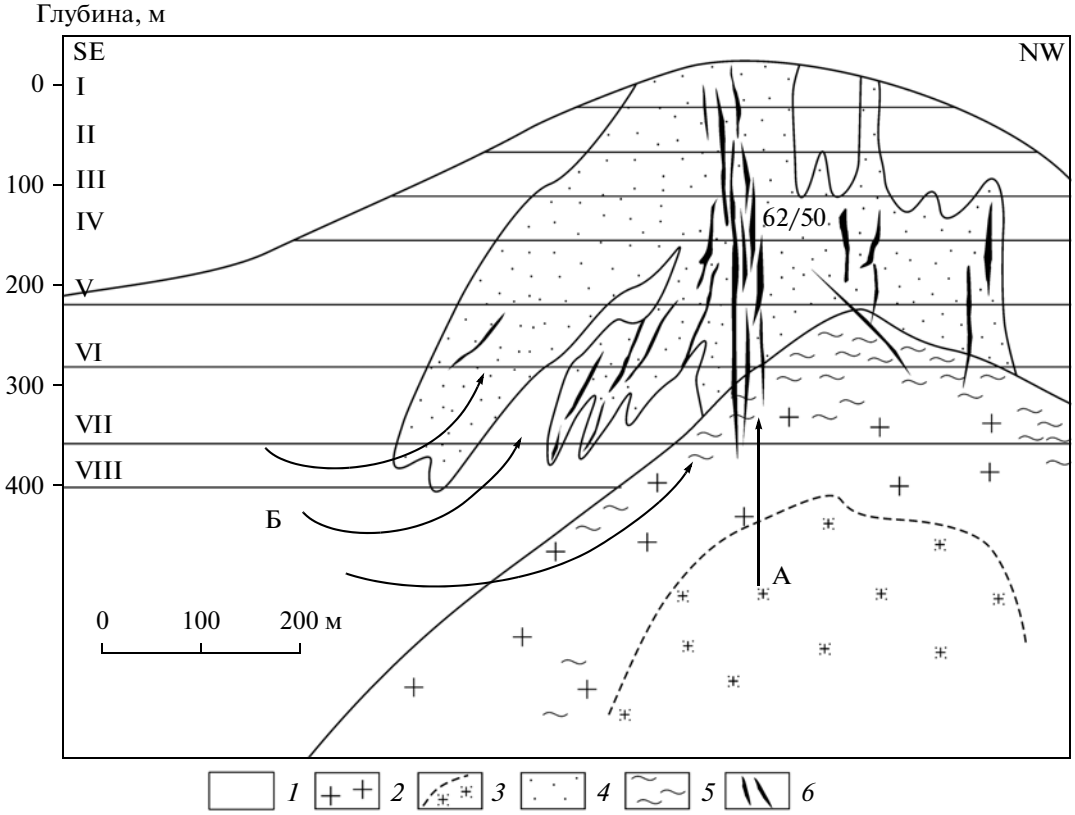

Рис. 1. Схематический геологический разрез Иультинского месторождения (Сущевская, 2005) с реконструкцией путей движения магматогенного (А) и экзогенного (Б) флюида:

1 – осадочно-метаморфические породы (P_2); *2* – мусковитовые лейкограниты Иультинского штока (K_2); *3* – биотитовые порфировидные лейкограниты Иультинского штока (K_2); *4* – околорудные метасоматиты; *5* – грейзенизированные лейкограниты; *6* – рудные тела. I–VIII – номера горизонтов.

го состава рудоносных растворов гораздо надежнее использовать коэффициенты распределения лантаноидов между минералами (вольфрамит, флюорит, шеелит) и флюидом. Коэффициенты рассчитаны для хлоридно-фторидных растворов при 350–500°C, что соответствует условиям грейзенового процесса [4] (таблица).

Олово-вольфрамовое месторождение Иультин (Россия, Чукотка) является типичным представителем рудоносных высокотемпературных гидротермальных систем, связанных с гранитами [5, 6].

На основе изотопных данных (кислород и водород в минералах) сделан вывод, что месторождение Иультин было сформировано гидротермальными растворами смешанного генезиса, магматогенного и исходно метеорного, прошедшего до вступления в систему через взаимодействие с вмещающими породами (рис. 1). Термодинамические расчеты показали, что на Иультине смешение выступало главным фактором рудообразования [7, 8]. Наиболее активное конвективное движение метеорных вод происходило уже после формирования продуктивной минеральной ассоциации.

В представленной работе оценивалось распределение РЗЭ в минералах концентраторах (вольфрамите, флюорите и шеелите) и во вмещающих рудное тело породах.

Для анализа околожильных пород были выбраны разрезы с двух горизонтов VII и III (рис. 1). Образцы отбирались вкрест простирания рудного тела 62/50 с интервалом в 10–200 см. Породы с VII горизонта представлены грейзенизированными лейкогранитами, с III горизонта гидротермально измененными осадочно-метаморфическими породами. Минералы были отобраны с горизонтов VII–III, вертикальный размах разреза 300 м.

Содержания редкоземельных элементов были определены методом ИСП-МС на приборе Element-2 в Лаборатории экспериментальной геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоновова и Лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ГЕОХИ РАН.

Для анализа пород использовалась традиционная методика вскрытия смесью концентрированных кислот ($HF : HNO_3 : HCl$) в пропорции 5 : 1 : 1 при нагреве в микроволновой печи Вольта. Навеска породы 0.1 г помещалась в 7 $см^3$ виалу Savillex™ с 3.5 мл смеси кислот. После нагрева в микроволновой печи производилось 3-х кратное упаривание образца с HCl для избавления от фторидов под лампой с удалением паров водоструйным насосом. Остаток количественно переводился в раствор 3% HNO_3 до 50 мл. Перед измерением раствор разбавлялся в 100 раз, в качестве внутреннего стандарта вводился индий. Правильность измерения устанавливалась измерением стандарта STM-1, подготовленного по той же методике. Отклонение от паспортных значений не превышало 5%.

Классическим методом разложения флюоритов является их кипячение с концентрированной серной или хлорной кислотой. При этом фторид водорода улетучивается, а кальций и примеси переходят в раствор [9]. Этот метод не был использован, поскольку мы не располагаем кислотами достаточной чистоты, кроме того, присутствие избытка хлорной или серной кислот привело бы к необходимости учитывать новую матрицу в измерениях.

Для растворения флюоритов был разработан новый метод, основанный на растворении фторида кальция в 5 М азотной кислоте. Для разложения навеска 30 мг флюорита помещалась в 7 $см^3$ виалу Savillex™, добавлялось 3 мл 5 М HNO_3 и 0.5 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Дальнейшие операции были такими же, как для разложения горных пород. В качестве внутрилабораторного стандарта использована проба флюорита Фл-01 с Калангуйского месторождения (Забайкалье). Мономинеральный образец флюорита был раздроблен и разложен по той же методике.

Для растворения вольфрамита и шеелита был разработан специальный метод кислотного разложения (при 200°С), поскольку опыты при комнатной температуре показали слишком низкую скорость реакции. Навеска минерала 20 мг помещалась в виалу Savillex™ 3 мл с 2.5 мл HCl и 0.3 мл HNO_3. Затем виалы помещались внутрь пеналов из титанового сплава с тефлоновым вкладышем объемом 50 мл; давление задавалось дистиллированной водой, залитой в объем вкладыша. После этого пеналы герметизировались ,помещались в трубчатую печь с терморегулятором и выдерживались при 200°С в течение 24 ч. Далее пеналы охлаждались проточной холодной водой, открывались, из них извлекались виалы. При обработке вольфрамита соляной кислотой образовывался желтый осадок оксида вольфрама. Растворы вместе с осадком переносились в полипропиленовые пробирки, где с помощью HNO_3 (3%) доводились до объема 50 мл. Для проверки полноты перехода катионов в раствор несколько образцов вольфрамита растворяли по методике, применяемой для горных пород. В этом случае вещество полностью переходило в раствор. Однако такие растворы нестабильны во времени и содержат высокие концентрации вольфрама. Сопоставление результатов измерений показало, что концентрация РЗЭ одинакова, лишь торий существенно увлекается осадком оксида вольфрама.

Для измерения содержания РЗЭ во флюидных включения использовалась методика водных вытяжек. В сухой агатовой ступке было растерто 0.5 г образца кварца (монофракция со средним размером зерна 0.05 мм). Истертая проба помещалась в кварцевую пробирку, куда добавлялось 5 мл 0.01 М HCl. Раствор был отфильтрован, и была получена первая вытяжка. Порошок кварца еще дважды обрабатывался 5 мл 0.01 М HCl с последующей фильтрацией. Измеряли концентрацию в первой и третьей вытяжках; содержание РЗЭ во флюидных включениях оценивалось по разности содержания в этих анализах (третья вытяжка использовалась как фон, учитывающий возможный вклад от растворения минералов, которые могут загрязнять кварц). Пересчет на концентрацию компонента во флюиде был сделан по количеству воды в кварце, определенному методом ПМР в работе [10].

Представленные на всех графиках величины содержаний РЗЭ нормированы по хондриту CI [11].

Результаты измерения РЗЭ в породах показали, что метасоматические изменения не затушевали характерные черты спектров лантаноидов, вмещающих рудное тело пород (рис. 2). Спектры РЗЭ грейзенизированных гранитов имеют ярко выраженный европиевый минимум ($Eu/Eu^* = 0.03–0.04$), в то время как в метаморфизованных осадочных породах европиевый минимум выражен слабо либо отсутствует ($Eu/Eu^* = 0.45–0.82$). Существенные различия у этих пород и в соотношении легких и тяжелых РЗЭ. Такие же закономерности наследуются флюидами равновесными с породами и фиксируются в составе гидротермальных минералов.

Спектры лантаноидов вольфрамитов образуют достаточно компактную группу и демонстрируют глубокий европиевый минимум ($Eu/Eu^* = 0.03–0.05$) (рис. 3а). Суммарное содержание РЗЭ в них варьирует от 122 до 356 ppm. Относительное обогащение тяжелыми РЗЭ объясняется более высокими коэффициентами распределения тяжелых лантаноидов между вольфрамитом и растворами по сравнению с легкими (таблица).

Шеелит является вторичным минералом и отлагается из значительно разбавленных экзогенными водами растворов. Об этом свидетельствует характер спектра РЗЭ шеелита, в котором евро-

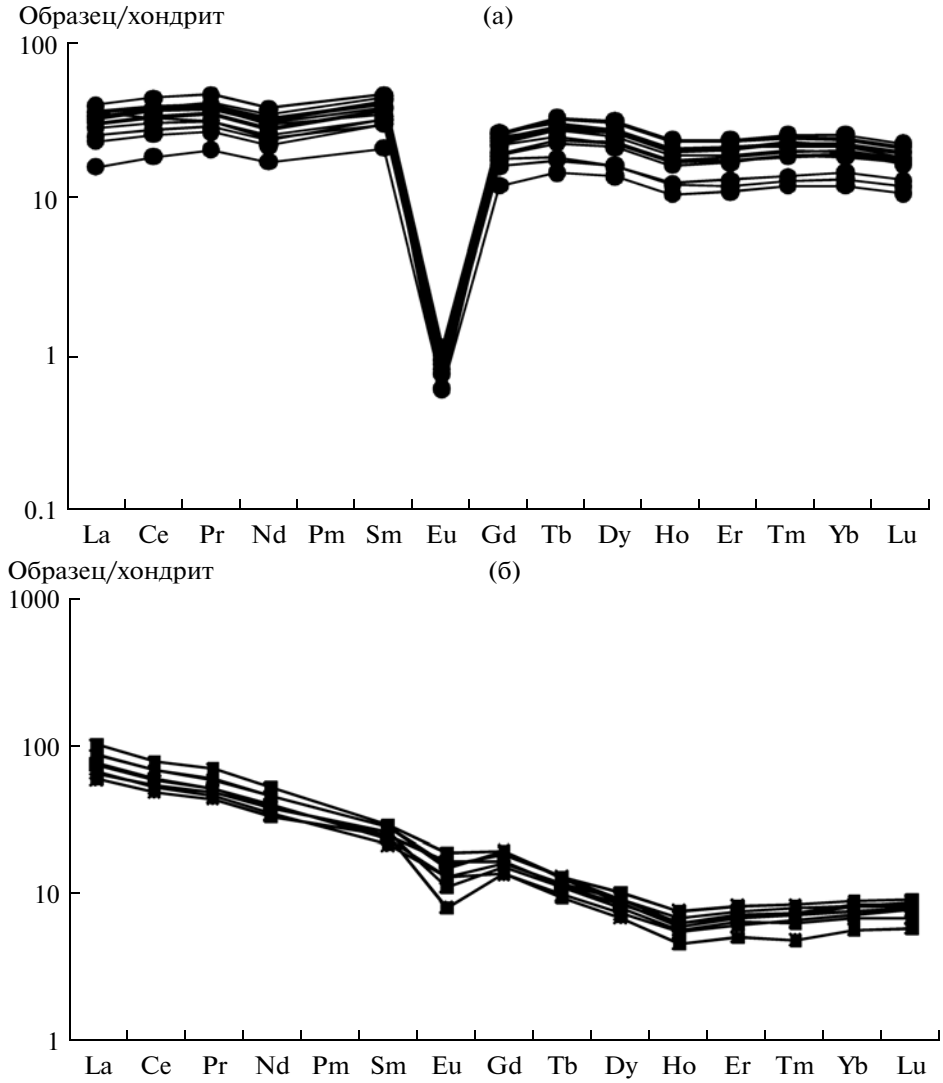

Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в околожильных породах рудной зоны 62/50.
а – грейзенизированные мусковитовые лейкограниты, горизонт VII.
б – гидротермально измененные осадочно-метаморфические породы, горизонт III.

пиевый минимум очень слабо выражен (рис 3а). Высокое содержание в шеелите РЗЭ, особенно легких (сумма РЗЭ 380 ppm), связано с весьма значительными коэффициентами распределения лантаноидов между шеелитом и раствором (таблица).

Характер спектров РЗЭ флюоритов свидетельствует об образование в рудной зоне двух генераций флюорита (рис 3б) Для более ранней генерации характерны высокая сумма РЗЭ (371–560 ppm) и ярко выраженный европиевый минимум (Eu/Eu* = 0.02–0.06). Соотношение легких и тяжелых лантаноидов коррелируется со значениями коэффициентов распределения РЗЭ между флюоритом и раствором (таблица).

Поздняя генерация флюорита осаждалась из растворов, в которых преобладала экзогенная компонента. Об этом свидетельствует низкое содержание в них РЗЭ (84 ppm) и практически отсутствие европиевого минимума (Eu/Eu* = 0.28).

Не отмечено никаких изменений в поведении РЗЭ в вертикалном разрезе рудного тела. Вероятно, это связано с тем, что основным механизмом рудоотложения является смешение флюидов разного генезиса [7], которое определяется локальными гидродинамическими условиями.

При изучение водных вытяжек из кварца установлены те же два типа флюидов, что и по составам минералов (рис. 4). Это магматогенный флюид с характерным европиевым минимум (Eu/Eu* = 0.03–0.07) и обогащением Sm, Gd,

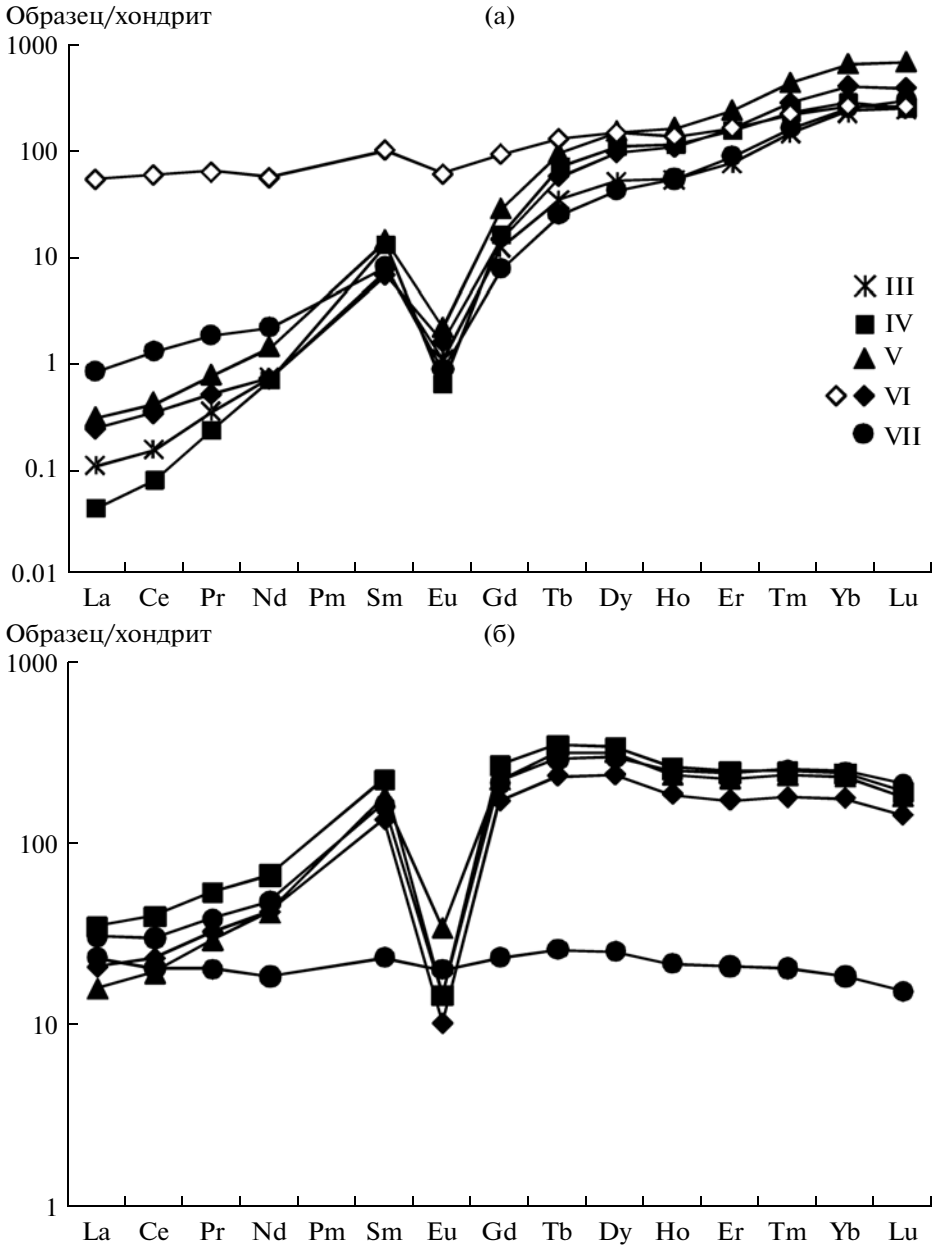

Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ в минералах, взятых с разных горизонтов:
а – вольфрамит (темные символы) и шеелит (белый символ); б – флюорит, III–VII – номера горизонтов.

Tb, Dy и экзогенный флюид, в котором европиевый минимум отсутствует. Большой разброс данных по водным вытяжкам может объясняться погрешностями в определении содержания воды в кварце.

Сопоставление спектров РЗЭ растворов из флюидных включений с составами, рассчитанными по вольфрамиту и флюориту, показывает близкие закономерности: концентрации совпадают по порядку величин и по значению европиевого минимума. Различия в составе флюидов, рассчитанных по вольфрамиту и флюориту можно объяснить эволюцией раствора, связанной с отложением минералов.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в продуктивную стадию вольфрамит и флюорит отлагались из флюида с преобладанием магматогенной компоненты. На заключительном этапе в растворах преобладала экзогенная составляющая, зафиксированная в составах флюорита и шеелита.

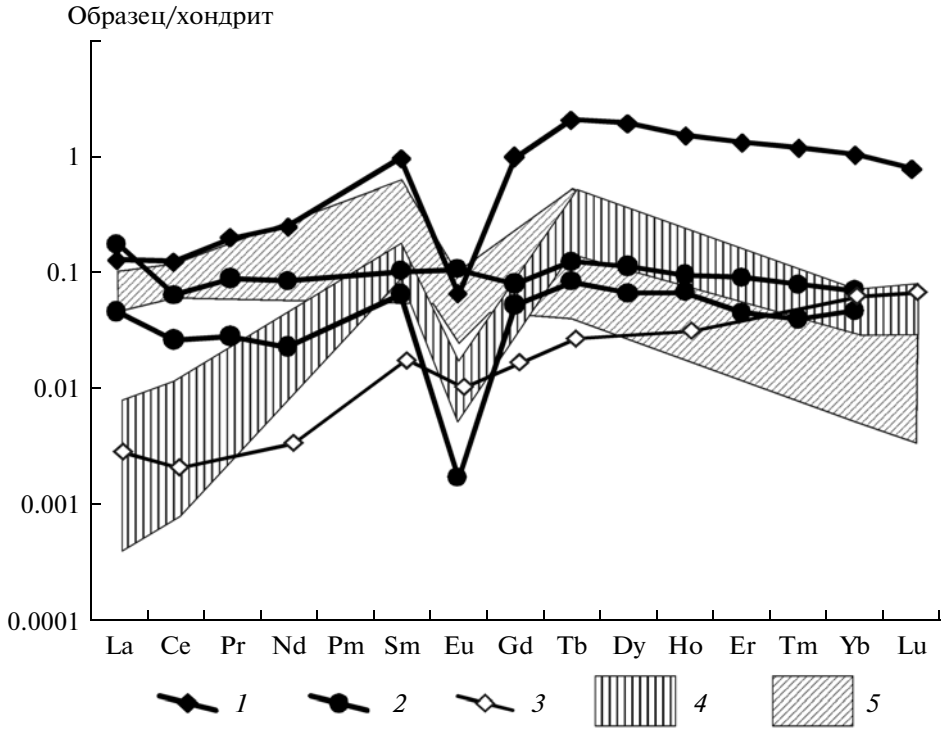

Рис. 4. Спектры распределения РЗЭ во флюиде по вытяжкам из кварца (*1* – VI горизонт, *2* – VII горизонт), а также рассчитанные по составу шеелита (*3*), вольфрамита (*4*) и флюорита (*5*).

Авторы благодарны Я.В. Бычковой, В.В. Пухову и Н.И. Присягиной за помощь в проведении химического анализа.

Работа проведена при поддержке РФФИ (проект 13-05-00954).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеева С.С.* 1997. Эволюция процесса рудообразования на грейзеновом месторождении Акчатау по данным геохимических индикаторов // Петрология. Т. 5. № 3. С. 326–336.
2. *Матвеева С.С., Спасенных М.Ю., Сущевская Т.М., Бычков А.Ю., Игнатьев А.В.* Геохимическая модель формирования Спокойнинского месторождения (Восточное Забайкалье) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 2. С. 125.
3. *Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Сущевская Т.М., Некрасов С.Ю., Игнатьев А.В.* Изотопно-геохимические критерии динамики режима фильтрации гетерогенных флюидов при формировании месторождений грейзеновой формации // Геохимия. 2012. № 11. С. 1058–1063.
4. *Raimbault L.* Utilization ds spectres de terres rares des mineraux hydrothermaux (apatite, fluorite, scheelite, wolframite) pour la characterisation des fluids mineralisateurs et l'identification des magmas sorses et des processus evolutifs. // Bull. Mineral. 1985. V. 108. P. 737–744.
5. *Сущевская Т.М.* Минералообразующие флюиды месторождения Иультин и образование касситерит-вольфрамитовых руд. Прикладная геохимия. 2005. № 7. Книга 1: Минералогия и геохимия // М.: ИМГРЭ. С. 155–169.
6. *Устинов В.И., Сущевская Т.М., Ерохин А.М.* Изотопный состав кислорода жильных минералов месторождения Иультин. Докл. РАН. 1989. Т. 304. № 6. С. 1432.
7. *Сущевская Т.М., Бычков А.Ю.* Физико-химические механизмы отложения касситерита и вольфрамита в гидротермальной системе, связанной с гранитами // Геохимия. № 12. 2010. С. 1330–1338.
8. *Сущевская Т.М., Игнатьев А.В., Веливецкая Т.А.* Изотопно-кислородная зональность Иультинского Sn–W месторождения: новые данные // Геохимия. 2008. № 5. С. 570–576.
9. *Долежал Я., Повондра П., Шульцек З.* Методы разложения горных пород. М.:Мир, 1968. 276 с.
10. *Сущевская Т.М., Калиниченко АМ., Князева С.Н.* Анализ водных включений в минералах методом протонно-магнитного резонанса (ПМР) // Геохимия. 1989. № 10. С. 1460–1465.
11. *Palme H., Jones A.* Solar System Abundances of the Elements / Treatise on Geochemistry. 2003. V. 1. P. 41–61.