

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Попова Юлия Анатольевна

**ГЕОХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

Специальность 25.00.09 – геохимия, геохимические методы поисков полезных
ископаемых

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН Андрей Юрьевич Бычков

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор Юргенсон Георгий Александрович (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии Сибирского отделения Российской академии наук)

кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Ковальский Андрей Михайлович (Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН),

Защита состоится 10 февраля 2017 года в 16 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, корпус «А», аудитория 415.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Москва, Ломоносовский проспект, д. 27) и на сайте:

http://istina.msu.ru/media/dissertations/dissertation/0a4/334/33919779/Popova_dissertatsiya_tekst.pdf.

Автореферат разослан 8 декабря 2016 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук



Киселева И.А.

Введение

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 изученных месторождений путем применения новых методов и подходов, позволяющих либо расширить, либо даже изменить генетические представления.

Редкоземельные элементы (РЗЭ), под которыми в данной работе 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 отражается в характере спектров лантаноидов в минералах (Матвеева, 1996).

Актуальность темы исследований.

В последние годы методы аналитической геохимии и методы термодинамического моделирования активно развиваются. Появилась возможность определения концентрации микроэлементов, в том числе локального анализа, что позволяет получить количественные данные о содержании РЗЭ в минералах. Использование редкоземельных элементов как индикаторов фракционирования вещества в гидротермальных процессах требует учета многих факторов, что возможно с применением термодинамических моделей рудообразования. Данные по содержанию РЗЭ в минералах могут быть использованы для верификации результатов термодинамического моделирования. На сегодняшний день данных о поведении редкоземельных элементов в минералах гидротермального генезиса недостаточно. Интерпретация данных требует учета изоморфных предпочтений вхождения РЗЭ в структуры разных минералов. Предлагаемый подход заключается в расчете концентрации РЗЭ в гидротермальном флюиде по данным о содержаниях во флюорите, вольфрамите и шеелите по коэффициентам распределения минерал-флюид. Необходимость систематического изучения поведения РЗЭ в гидротермальных системах обуславливает актуальность исследований.

Цели работы:

- выявление индикаторных возможностей лантаноидов для определения главных факторов рудообразования, происхождения и эволюции флюидов;
- определение главных факторов рудообразования на олово-вольфрамовых месторождениях Иультин и Светлое.

Для этого решались следующие **задачи**:

- разработка методик определения содержания РЗЭ в минералах методом ИСП-МС;
- уточнение коэффициентов распределения минерал-флюид экспериментальными методами;

- определение концентрации РЗЭ в минералах, горных породах и водных вытяжках из кварца;
- реконструкция содержания РЗЭ в рудообразующем флюиде с использованием коэффициентов распределения;
- построение термодинамической модели рудообразования на месторождениях Иультин и Светлое;
- расчет эволюции содержания РЗЭ в рудообразующем флюиде и верификация модели.

Научная новизна.

Впервые для олово-вольфрамовых месторождений Иультин и Светлое проведены систематическое изучение содержания РЗЭ в гидротермальных минералах и оценка концентрации этих элементов в гидротермальном растворе с использованием коэффициентов распределения минерал-флюид. Полученные результаты позволили выявить эволюцию гидротермального флюида и определить его источник. Установлены закономерности эволюции состава минералов и гидротермальных растворов при рудообразовании на новом материале по трем месторождениям Иультин, Светлое, Спокойнинское.

Впервые построена количественная термодинамическая модель формирования высокотемпературного рудообразования для месторождений Иультин и Светлое, учитывающая поведение редкоземельных элементов. Для месторождения Светлое впервые была построена 2-х этапная термодинамическая модель. Модель позволила описать поведение РЗЭ при формировании месторождений и показала применимость этих элементов в качестве геохимических индикаторов.

Практическая значимость.

Результаты работы позволят расширить индикаторные возможности применения лантаноидов при использовании геохимических методов поисков месторождений полезных ископаемых. Разработанный подход может быть использован для анализа поведения РЗЭ при формировании гидротермальных месторождений различных типов.

Фактические материалы и методы исследования.

Для изучения была предоставлена коллекция образцов месторождений Иультин и Светлое, находящаяся в лаборатории Моделирования гидротермальных и гидрогеохимических процессов (ГЕОХИ РАН), а также коллекция образцов месторождения Спокойнинского, находящаяся на кафедре геохимии (МГУ имени М.В. Ломоносова). Большая часть работы была выполнена в лаборатории экспериментальной геохимии МГУ им. М.В. Ломоносова. Часть аналитических исследований проводилась в лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН. Всего исследован состав более 30 образцов горных пород, более 100 монофракций минералов, выполнен анализ водных вытяжек из 30 образцов кварца, включая определения холостых растворов. Проведено 23 эксперимента, в том числе методические, для определения коэффициентов распределения минерал-флюид. Вклад автора заключается в постановке задачи, проведении всех экспериментальных и аналитических работ, обработке результатов и их интерпретации.

Структура и объем работы.

Диссертация объемом 112 страниц состоит из введения, шести глав, заключения. Список литературы содержит 92 наименования. В работе 43 рисунка, 12 таблиц и 14 приложений.

Апробация работы.

По результатам исследования выполнено 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК. Основные положения и результаты исследования докладывались на Всероссийских и международных научных мероприятиях, в том числе: на Международной конференции Goldschmidt (2011; 2013; 2015); конференции Ломоносов 2015; на Ломоносовских чтениях 2011, 2014 год (Москва, МГУ), на Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2012, 2013, 2014, 2015, 2016 (Москва, ГЕОХИ), European Geosciences Union General Assembly 2012 (Вена, Австрия), на XII Международной научно-практической конференции Новые идеи в науках о Земле (2015; Москва).

Защищаемые положения.

1. Флюорит дорудной и продуктивной стадий изученных месторождений характеризуется высокой концентрацией РЗЭ и появлением Eu минимума. Флюорит пострудной стадии обеднен РЗЭ. Сопоставление концентрации РЗЭ в разных минералах возможно только путем расчета состава гидротермального раствора с использованием коэффициентов распределения минерал-флюид.
2. Расчет составов гидротермальных растворов показал, что развитие гидротермальных систем Иультин и Светлое сопровождалось изменением концентрации РЗЭ во флюиде. Такое изменение не наблюдается на месторождении Спокойнинское, что объясняется тем, что на всех стадиях концентрация РЗЭ во флюиде контролировалась растворимостью монацита гранитов.
3. По содержанию РЗЭ во флюиде реконструирована схема рудообразования на месторождениях Иультин и Светлое. На первом этапе в гидротермальной системе преобладал магматогенный флюид. Продуктивная стадия характеризовалась смешением магматогенного флюида и экзогенных вод. В постпродуктивную стадию преобладали экзогенные воды.
4. Рассчитана термодинамическая модель рудообразования на месторождениях Иультин и Светлое. Главным фактором отложения вольфрамита и касситерита является смешение магматогенного флюида с метеорными водами, прошедшими через взаимодействие с вмещающими породами. По пропорции смешения и отложения минералов рассчитано содержание РЗЭ в рудообразующем флюиде. Сопоставление составов, полученных в модели и реконструированных по составам минералов, позволило верифицировать результаты термодинамической модели.

Благодарности: Автор выражает благодарность своему научному руководителю, А.Ю. Бычкову за помощь в проведении работы на всех ее этапах, С.С. Матвеевой за предоставленные образцы и обсуждение полученных результатов. Автор работы благодарит Т.М. Сушевскую за предоставленные материалы, В.В. Пухова, Я.В. Бычкову, Д.А. Бычкова, Е.А. Минервину, Н.И. Присягину, В.О. Япаскурта, С.Ю. Некрасова, Ю.О. Ларионову за помощь в освоении аналитических методов в ходе

выполнения работы. А также всех тех, кто содействовал выполнению работы. Работа была поддержана грантами РФФИ (проекты 10-05-00670; 13-05-00954; 15-05-05501), проектом РНФ № 15-17-00010.

Глава 1. Геолого-геохимическая характеристика объектов исследования

В первой главе приведен литературный обзор по геологии и геохимии месторождений, рассматриваемых в работе.

Иультин. Олово-вольфрамовое месторождение Иультин (Россия, Чукотка) является типичным представителем рудоносных высокотемпературных гидротермальных систем, связанных с гранитами (Суцевская, 2005; Устинов и др., 1989).

Изотопные данные (кислород и водород в минералах) позволяют сделать вывод, что месторождение Иультин было сформировано гидротермальными растворами смешанного генезиса, магматогенного и исходно метеорного, прошедшего до вступления в систему через взаимодействие с вмещающими породами. Термодинамические расчеты показали, что на Иультине смешение выступало главным фактором рудообразования (Суцевская, Бычков, 2010; Суцевская и др., 2008). Наиболее активное конвективное движение метеорных вод происходило уже после формирования продуктивной минеральной ассоциации.

Светлое. Олово-вольфрамовое месторождение Светлое расположено в Иультинском оловорудном районе (Центральная Чукотка), относится к жильно-грейзеновому типу и является типичным представителем высокотемпературных гидросистем, генетически связанных с гранитами. (Козлов и др., 1995).

При формировании рудных жил последовательно отлагались минеральные ассоциации: а) дорудная кварц-мусковит-альбит-флюоритовая, б) продуктивная кварц-кассетерит-вольфрамит-арсенопирит-мусковитовая (300–350°C), в) сульфидная (леллингит-станнит-халькопирит) и г) карбонатная кварц-флюорит-кальцитовая (100–200°C) (Suschevskaya et al., 2000). Изотопные исследования (кислород, водород, аргон в минералах) показали, что месторождение Светлое сформировано растворами смешанного генезиса – магматогенного и метеорного. Метеорные воды после вступления в гидротермальную систему прошли через взаимодействие с вмещающими породами при 200–300°C, что изменило их химический состав. Соотношение магматогенной и метеорной компонент во флюиде определялось локальными гидродинамическими условиями. Смешение являлось главным фактором рудоотложения (Суцевская, Бычков, 2010).

Спокойнинское. Геолого-промышленный тип Спокойнинского грейзенового месторождения (Восточное Забайкалье) – штокверковый вольфрамитовый. Месторождение относится к структурному типу минерализованных куполов и приурочено к одному из апикальных выступов Хангилай-Шилинского гранитного плутона верхнеюрского возраста (Рундквист и др., 1971). Месторождение сформировано магматогенными флюидами без признаков смешения с водами иного генезиса, что доказывается изотопными данными (Матвеева и др., 2002). Процесс грейзенизации проходил в температурном интервале 450–300°C. Давление при переходе от магматического к гидротермальному этапу снижалось от 5 до 0.5 кбар, что явилось причиной гидродинамического сосредоточения восходящих потоков флюидов в апикальной части массива. В процессе рудообразования флюидное давление сохранялось на уровне 0.5 кбар. Экранирование флюидного потока породами кровли определило верхнюю границу рудного тела, которая совпадает с контактом интрузии (Матвеева и др., 2002).

Глава 2. Методика исследования состава минералов и флюидных включений

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

Для анализа пород использовалась традиционная методика вскрытия смесью концентрированных кислот ($\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{HCl}$) в пропорции 5 : 1 : 1 при нагреве в микроволновой печи Вольта. Навеска породы 0.1 г помещалась в 7 мл 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. (Долежал и др., 1968). 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 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 внутри лабораторного стандарта использована проба флюорита Фл-01 с Калангуйского месторождения (Забайкалье). Мономинеральный образец флюорита был раздроблен и разложен по той же методике.

Для растворения вольфрамитов и шеелитов был разработан специальный метод кислотного разложения при 200°C, 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 и выдерживались при 200°C в течение 24 ч. Далее пеналы охлаждались, открывались, из них извлекались виалы. При обработке вольфрамитов 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 вольфрамитов 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 включениях 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 (Сущевская и др., 1989).

Глава 3. Экспериментальное исследование распределения РЗЭ между минералами и флюидом в гидротермальных условиях

Коэффициенты распределения лантаноидов между минералом и водным раствором были исследованы методом переуравновешивания порошка минерала с водным раствором. При этом редкоземельные элементы вводились в экспериментальную систему как в растворе, так и в составе минерала. Это позволило обеспечить подход к равновесию по концентрации как сверху, так и снизу.

Полученные в эксперименте коэффициенты распределения для флюорита плохо воспроизводятся и не соответствуют литературным данным. Если использовать полученные нами значения, то реконструкция состава флюида приведет к очень высоким содержаниям РЗЭ в гидротермальном растворе, что не соответствует данным по изучению состава флюидных включений. Такое расхождение можно объяснить тем, что на поверхности флюорита, как при подходе к равновесию сверху, так и снизу, образуются фториды редкоземельных элементов, которые имеют низкую растворимость. Такие фториды были обнаружены в опытах с неодимом. Следовательно, выбранная методика для фторидной системы непригодна, а полученные данные использовать нельзя.

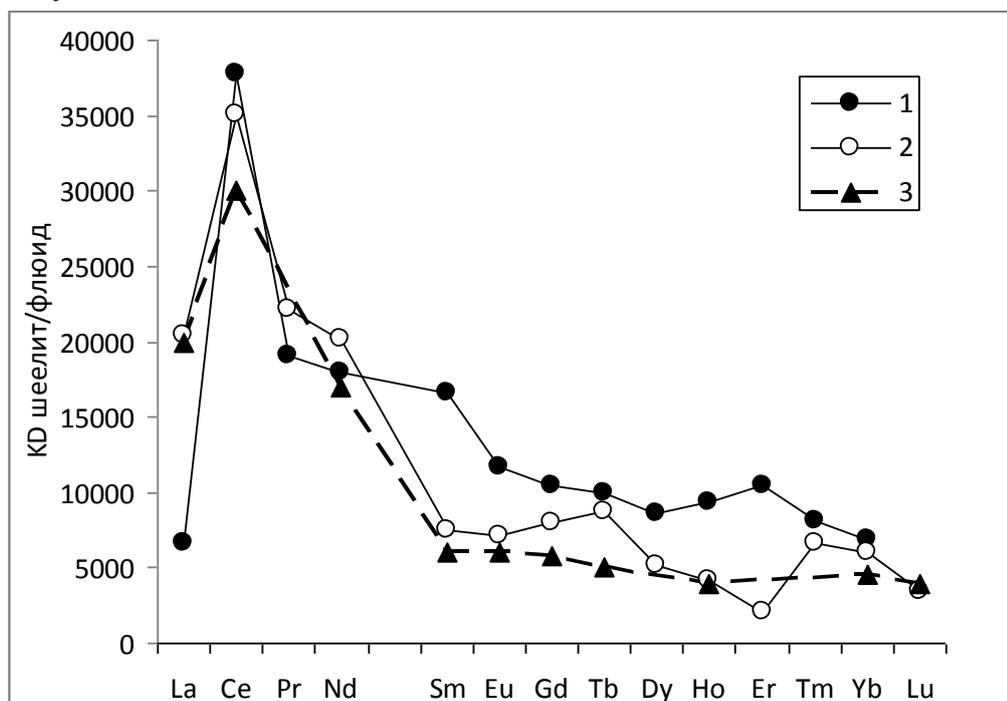


Рис. 1. коэффициенты распределения шеелит-флюид в экспериментах при 350°C и давлении насыщенного пара: 1-2 – данная работа; 3 – литературные данные (Raimbault, 1985).

Экспериментальное исследование коэффициентов распределения шеелит-флюид дало надежные результаты, имеющие удовлетворительную сходимость и

согласующиеся с литературными данными. По-видимому, вольфраматы редкоземельных элементов не образуются, и не влияют на результаты исследований. Поскольку наши данные хорошо совпадают с данными из работы (Raimbault, 1985), то в дальнейшем при интерпретации природных данных будут использоваться литературные данные. Это обусловлено тем, что в работе (Raimbault, 1985) приведены согласованные коэффициенты распределения РЗЭ минерал-флюид не только для шеелита, но и для вольфрамита, флюорита, апатита. Согласие с нашими экспериментами для системы шеелит-флюид (рис. 1) показывает, что эти данные являются надежными и могут быть использованы для геохимических построений.

Глава 4. Распределение РЗЭ в горных породах и минералах Sn-W месторождений Иультин, Светлое, Спокойнинское

Иультин. На месторождении Иультин изучались вольфрамиты из кварцевых жил рудоносной группы, расположенные в центральной зоне, наиболее богатой рудными компонентами. Образцы принадлежат к разным горизонтам. В каждом образце с каждого горизонта проводилось примерно по 10 анализов. Самые неоднородные по составу образцы изучались с помощью распределения элементов.

Состав вольфрамитов месторождения Иультин, определенный микронзондовым анализом, для варьирует от 26% до 77% $MnWO_4$.

В образцах месторождения Иультин можно выделить две генерации вольфрамита. Генерация вольфрамита с преобладающим ферберитовым миналом (1-ая генерация) составляет основную массу зерна, другой вольфрамит с преобладанием марганцовистого минала (гюбнеритовый минал) составляет, примерно 10% от общей площади зерна. Гюбнеритовый минал развивается по трещинам, и представляет собой более позднюю генерацию вольфрамита.

Результаты измерения РЗЭ в породах показали, что метасоматические изменения не затушевали характерные черты спектров лантаноидов вмещающих рудное тело пород (рис. 2). Содержания РЗЭ, представленные на всех графиках, приводятся нормированными по хондриту (Palme and Jones 2003). Составы вмещающих пород месторождения Иультин взяты из диссертации Некрасов (2012). 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 этими породами и фиксируются в составе гидротермальных минералов. Сравнение спектров РЗЭ с геохимическими стандартами (Dulski 2001), показывает, что спектры РЗЭ пород, как гранитов, так и метаморфизованных, являются достаточно типичными для данных пород.

Относительное обогащение тяжелыми РЗЭ объясняется более высокими коэффициентами распределения тяжелых лантаноидов между вольфрамитом и растворами по сравнению с легкими. Шеелит является вторичным минералом и отлагается из значительно разбавленных экзогенными водами растворов. Об этом свидетельствует характер спектра РЗЭ шеелита, в котором европиевый 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.

Характерные составы вольфрамитов и флюоритов для месторождения Иультин приведены на рис.3. 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. В рудной зоне на месторождении выделяются две генерации флюорита, с различными характерами спектров РЗЭ (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.

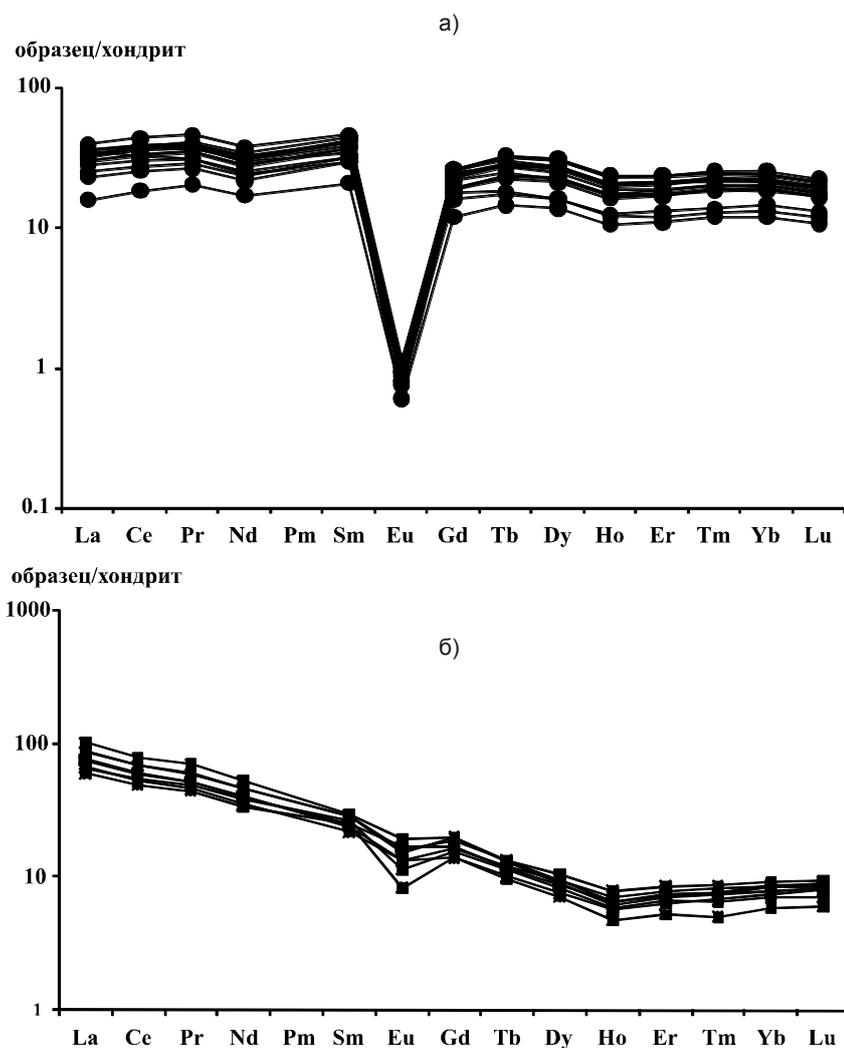


Рис. 2. Спектры распределения РЗЭ в околожильных породах рудной зоны 62/50 на месторождении Иультин : (а) – грейзенизированные мусковитовые лейкограниты, горизонт VII. (б) – гидротермально измененные осадочно-метаморфические породы, горизонт III.

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

Не отмечено никаких изменений в поведении РЗЭ в вертикальном разрезе рудного тела. Вероятно, это связано с тем, что основным механизмом рудоотложения является смешение флюидов разного генезиса (Сущевская, Бычков 2010), которое определяется локальными гидродинамическими условиями (Попова и др., 2014).

Светлое. На месторождении Светлое вольфрамиты отбирались из кварцевых и кварц-топазовых жил рудоносной группы. Состав вольфрамитов варьирует от 28 до 92% $MnWO_4$. В целом, для месторождения Светлое характерен большой разброс составов вольфрамитов, чем для месторождения Иультин.

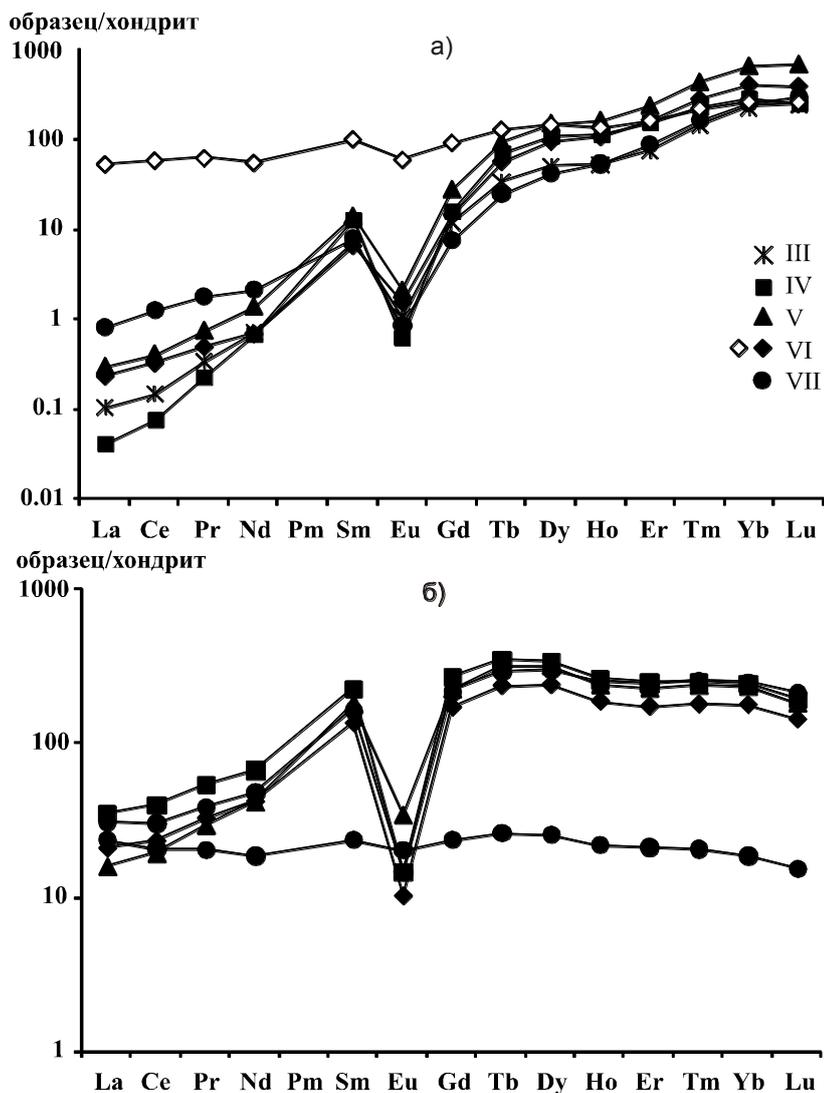


Рис. 3. Спектры распределения РЗЭ в минералах, взятых с разных горизонтов на месторождении Иультин: (а) - вольфрамит (темные символы) и шеелит (белый символ); (б) - флюорит, III-VII – номера горизонтов.

На месторождении Светлое выделяются две генерации вольфрамита. Основная генерация вольфрамита представлена ферберитом, состав которого не изменяется с глубиной. На 1 и 2 горизонтах выявлена гюбнеритовая генерация с содержанием $MnWO_4$ 60-90%. Есть основания полагать, что марганцовистая генерация вольфрамита образовывалась при совместной кристаллизации с арсенопиритом. Железо из раствора в основном идет в арсенопирит, и кристаллизуется вольфрамит с содержанием гюбнеритового минерала 60-65%. На границе с арсенопиритом выделяются участки с содержанием минерала до 92%.

На рис.4. показаны спектры редкоземельных элементов типичных образцов гранитов и вмещающих рудоносное тело роговиков. Относительное содержание РЗЭ в гранитах месторождения увеличивается с ростом атомного номера, наблюдается ярко выраженный европиевый минимум ($Eu/Eu^*=0.01-0.08$). Метаморфизованные породы относительно обеднены тяжелыми РЗЭ, европиевый минимум не выражен ($Eu/Eu^*=0.9$).

Характерные составы вольфрамита и флюорита для месторождения Светлое приведены на рис. 5. Флюориты образуются на всех стадиях формирования месторождения. Различные генерации флюорита характеризуются различным характером спектров РЗЭ. Флюориты первой генерации образовались в дорудную стадию в составе кварц-мусковит-альбит-флюоритовой ассоциации.

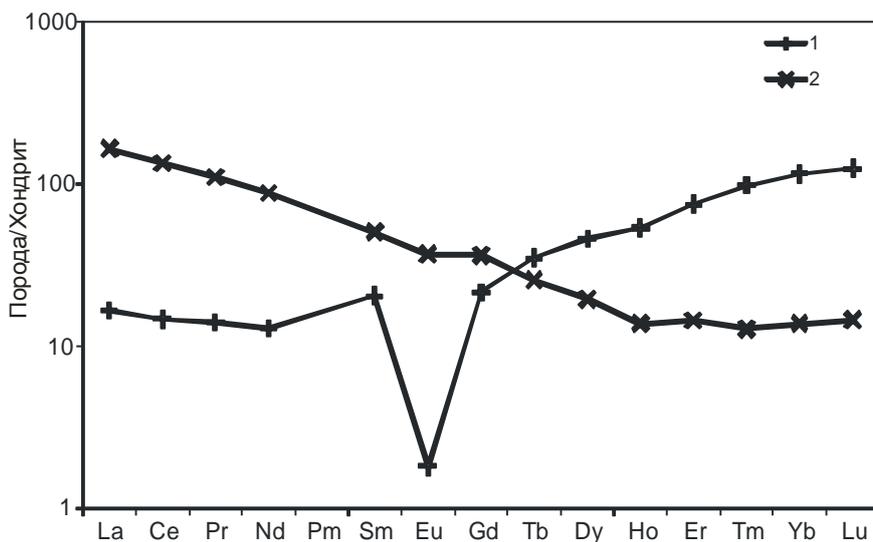


Рис. 4. Спектры распределения РЗЭ в околожильных породах рудной зоны месторождения Светлое: 1 – гранит; 2 – ороговикованные осадочно-метаморфические породы.

Предполагается, что минералы этой ассоциации отлагались из магматогенного флюида. Спектры лантаноидов флюоритов образуют компактную группу, характеризуются высоким содержанием РЗЭ (363-559 ppm) и ярко выраженным европиевым минимумом ($Eu/Eu^*=0.03-0.12$, рис. 5а) (Попова и др., 2016).

Флюориты второй генерации характеризуются низкой концентрацией лантаноидов (30-110 ppm) и близкими относительными содержаниями легких и тяжелых элементов (рис. 5б). В большинстве спектров отсутствует европиевый минимум ($Eu/Eu^*=0.9-1.16$). Эти флюориты образовались на завершающем продуктивную стадию этапе, когда во флюиде преобладали экзогенные воды.

В двух образцах наблюдается европиевый максимум ($Eu/Eu^*=2.19-2.79$). Суммарное содержание РЗЭ в них (12-34 ppm) – самое низкое из всех образцов данной генерации. Образование этих флюоритов относится к пострудной кварц-флюорит-кальцитовой стадии.

Не отмечено существенных закономерностей в распределении флюорита разных генераций в вертикальном разрезе рудного тела. Ранние и поздние флюориты встречаются в разрезе на одних и тех же горизонтах, в том числе и тех, на которых отлагается вольфрамит. Однако, флюорит, который кристаллизовался совместно с вольфрамитом, не обнаружен. Трещинная зона, благодаря постоянным тектоническим подвижкам, остается проницаемой для растворов все время формирования рудного тела. Совместное нахождение флюорита разных генераций и вольфрамита на одних и тех же уровнях объясняется их отложением на разных этапах формирования жилы.

Спектры лантаноидов вольфрамитов образуют достаточно компактную группу и демонстрируют глубокий европиевый минимум ($Eu/Eu=0.04-0.14$) (рис. 5в). Суммарное содержание РЗЭ в них варьирует от 38 до 85 ppm. Вольфрамиты заметно обеднены легкими РЗЭ. Вольфрамиты отлагались в продуктивную стадию в составе кварц-мусковит-вольфрамит-касситеритовой ассоциации из смешанных флюидов, в которых преобладала магматогенная составляющая (Попова и др., 2016).

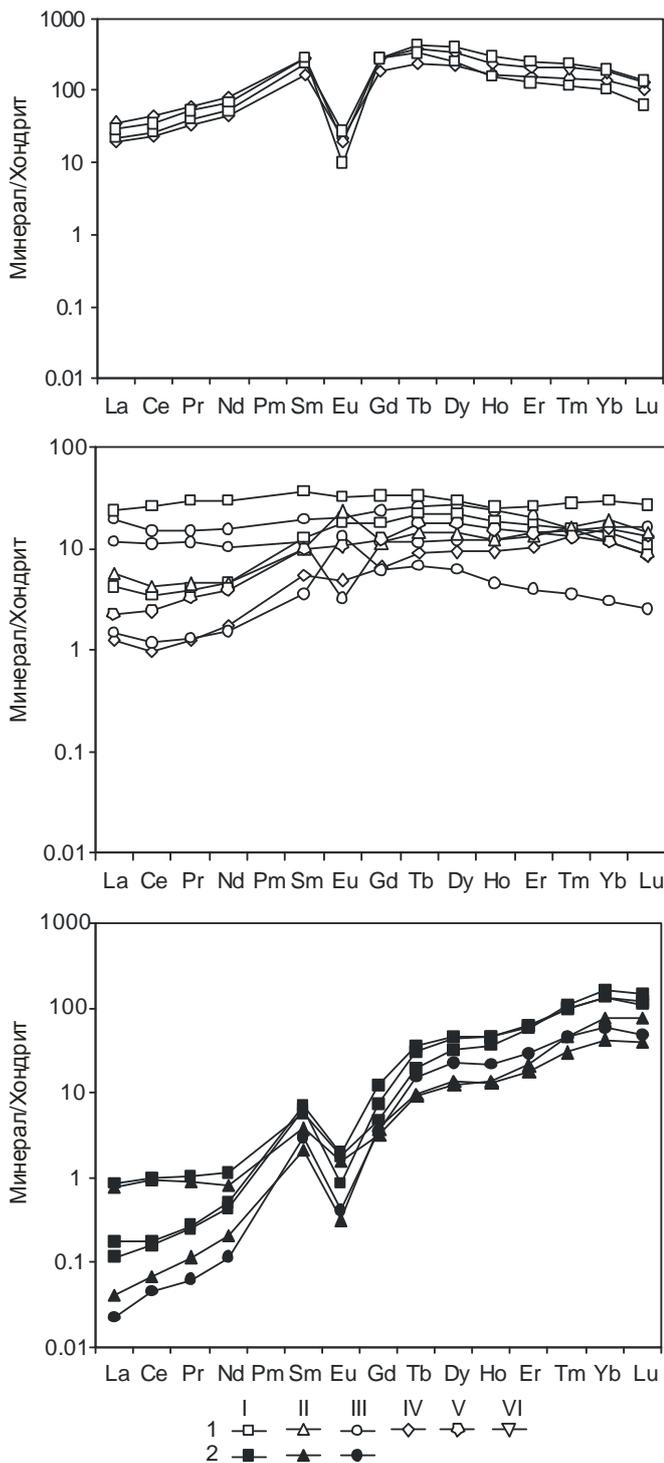


Рис 5. Спектры распределения РЗЭ в минералах месторождения Светлое: (а) – флюорит дорудной стадии, (б) – флюорит продуктивной и пострудной стадии; (в) – вольфрамит. I – V – номера горизонтов. 1 – флюорит; 2 – вольфрамит.

Спокойнинское. На месторождении Спокойнинское оценивалось распределение РЗЭ во всех разновидностях метасоматически измененных гранитов, в приконтактовых роговиках, а также в минералах: вольфрамите и флюорите. Зондовые исследования показали однородность состава вольфрамитов (80-82% $MnWO_4$) (Матвеева и др., 2002). Приконтактовые роговики относительно обогащены легкими лантаноидами (La/Lu 25 – 51), европиевый минимум слабо выражен ($Eu/Eu^* = 0.7-0.8$). В двух образцах наблюдается положительная цериевая аномалия, характерная для осадочных пород. Суммарное содержание РЗЭ в них колеблется от 163 до 194 ppm. На рис.6 представлены спектры РЗЭ вольфрамитов из грейзенизированных гранитов, кварц-вольфрамитовых жил и кварц-мусковит-альбитовых стяжений. По содержанию РЗЭ спектры делятся на две группы.

В первую группу входят спектры РЗЭ вольфрамитов из грейзенизированных гранитов и кварц-вольфрамитовых жил, которые образуют компактную группу. Суммарное содержание РЗЭ в них составляет 180 – 200 ppm. Для вольфрамитов этой группы характерно низкое содержание легких лантаноидов ($La/Lu = 0.03 - 0.4$). Это определяется соотношением легких и тяжелых РЗЭ в рудоносном растворе. При кристаллизации гранитов в монаците связываются преимущественно легкие лантаноиды, что приводит к обеднению растворов, отделяющихся от кристаллизующегося расплава, легкими РЗЭ. Сходство спектров РЗЭ вольфрамитов, образующегося на протяжении всего процесса формирования месторождения,

подтверждает вывод об отсутствии смешения магматогенных флюидов с растворами иного генезиса.

Вторую группу образуют спектры РЗЭ вольфрамита из кварц-мусковит-альбитовых стяжений. Для них характерно высокое содержание лантаноидов (290 – 309 ppm) и увеличение доли легких РЗЭ (La/Lu 0.9 – 1.4). Образование вольфрамита в стяжениях фиксирует перелом в кислотно-щелочном режиме рудоносных растворов, когда кислотные растворы на заключительной стадии формирования месторождения сменяются щелочными.

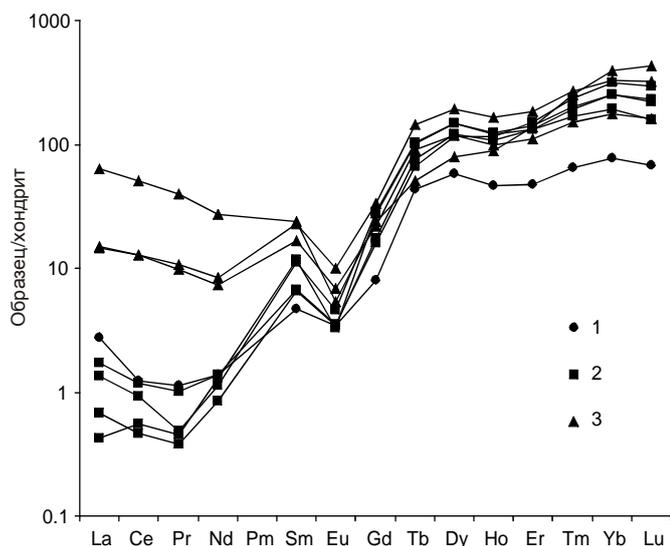


Рис 6. Спектры распределения РЗЭ в вольфрамите 1 – гранитов, 2 - кварц-вольфрамитовых жил, 3 - кварц- мусковит-альбитовых стяжений для месторождения Спокойнинское.

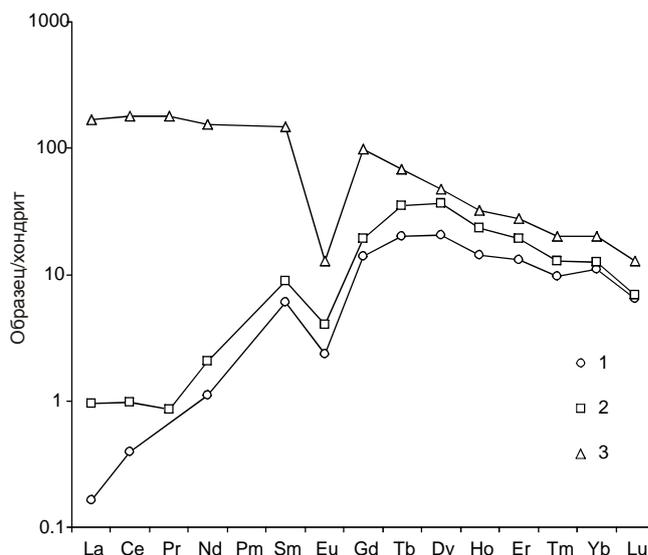


Рис 7. Спектры распределения РЗЭ в флюорите 1 – гранитов, 2 - кварц-вольфрамитовых жил, 3 - кварц-мусковит-альбитовых стяжений для месторождения Спокойнинское.

Закономерности распределения РЗЭ в спектрах флюорита сходны с таковыми в вольфрамите (рис.7) (Попова и др., 2017).

Результаты исследования содержания РЗЭ в минералах показали, что составы вольфрамита месторождений Иультин и Светлое образуют компактную группу составов, отвечающих продуктивным стадиям. Флюорит формировался в ходе различных стадий и содержания РЗЭ в нем сильно варьируют. Флюорит дорудной и продуктивной стадии характеризуется высокой концентрацией РЗЭ и наличием отрицательной аномалии европия. Такие же характеристики имеют вмещающие граниты. Флюорит пострудной стадии обеднен РЗЭ, европиевая аномалия слабо проявлена или отсутствует. Для месторождения Светлое обнаружен флюорит пострудной стадии с положительной аномалией европия. Содержание РЗЭ в флюорите для этих месторождений является геохимическим индикатором генезиса рудообразующего раствора.

Для месторождения Спокойнинское флюорит и вольфрамит из гранитов с разной степенью метасоматического преобразования и кварц-вольфрамитовых не обнаруживают эволюции составов. Выявлено различие в содержании легких РЗЭ между минералами из кварц-мусковит-альбитовых стяжений и метасоматизированных гранитов.

Глава 5. Реконструкция концентрации РЗЭ во флюиде

Сопоставление концентрации РЗЭ в разных минералах напрямую затруднено из-за различной способности вхождения этих элементов в кристаллическую структуру. Так, очевидно, что минералы кальция будут преимущественно захватывать редкоземельные элементы цериевой группы, а вольфрамит – иттриевой. Выявление разных стадий процесса может быть выполнено путем реконструкции редкоземельного состава гидротермального флюида.

Для этой цели мы использовали коэффициенты распределения минерал/флюид для La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu (Raimbault 1985), которые определены для параметров, близких к условиям формирования месторождений Иультин, Светлое и Спокойнинское (глава 3).

Иультин. Составы флюидов, равновесных с вольфрамитом и флюоритом, можно разделить на три группы, которые охватывают весь диапазон формирования рудных тел от дорудной до пострудной стадии (рис.8), а один образец флюида равновесного с шеелитом представляет собой отдельную четвертую группу.

Наиболее высокие концентрации РЗЭ наблюдаются во флюиде, равновесном с флюоритами первой генерации (0.373 до 0.818 ppm), что характеризует геохимические особенности растворов дорудной стадии. Флюид имеет ярко выраженную отрицательную европиевую аномалию, его состав по геохимическим характеристикам близок к составу гранитов (рис. 8). Это подтверждает предположение, что минералообразование в дорудную стадию происходило из магматогенного флюида при его охлаждении.

Концентрации РЗЭ во флюиде, рассчитанные по вольфрамитам, показали, что почти по всем элементам значения ниже, чем в хондрите. Флюид существенно обеднен легкими (в 100-1000 раз) и тяжелыми (в 10-100 раз) редкоземельными элементами, а также европием (в 100 раз). Этот флюид имеет пониженные содержания РЗЭ (0.093 до 1.62 ppm) в сравнении с флюидом дорудной стадии, что связано со смешением магматогенного и экзогенного флюидов. Для растворов продуктивной стадии характерны ярко выраженный европиевый минимум и заметное обеднение легкими РЗЭ.

Флюиды пострудной стадии, характеризуются самыми низкими содержаниями РЗЭ (0.219 ppm), обедненными элементами цериевой группы. Этот флюид не имеет европиевого минимума, в нем относительная распространенность РЗЭ убывает с увеличением номера (рис.8).

Флюид, равновесный с шеелитом, относительно обогащен тяжелыми РЗЭ, обладает слабовыраженным европиевым минимумом (рис.8). По сумме РЗЭ (0.059 ppm) флюид, равновесный с шеелитом близок к флюидам, равновесным с флюоритами, относящимся к экзогенному флюиду. Поскольку шеелит формировался позже, то более поздний флюид, из которого он отложился, содержит большую долю экзогенной составляющей.

Светлое. Составы флюидов, равновесных с вольфрамитом и флюоритом, можно разделить на четыре группы, которые охватывают весь диапазон формирования рудных тел от дорудной до пострудной стадии (рис. 9).

Наиболее высокие концентрации РЗЭ наблюдаются во флюиде, равновесном с флюоритами первой генерации (0.68-1.1 ppm), который характеризует геохимические особенности растворов дорудной стадии. Флюид имеет ярко выраженную отрицательную европиевую аномалию, его состав по геохимическим характеристикам

близок к составу гранитов. Это подтверждает предположение, что минералообразование в дорудную стадию происходило из магматогенного флюида (рис. 9а).

образец/хондрит

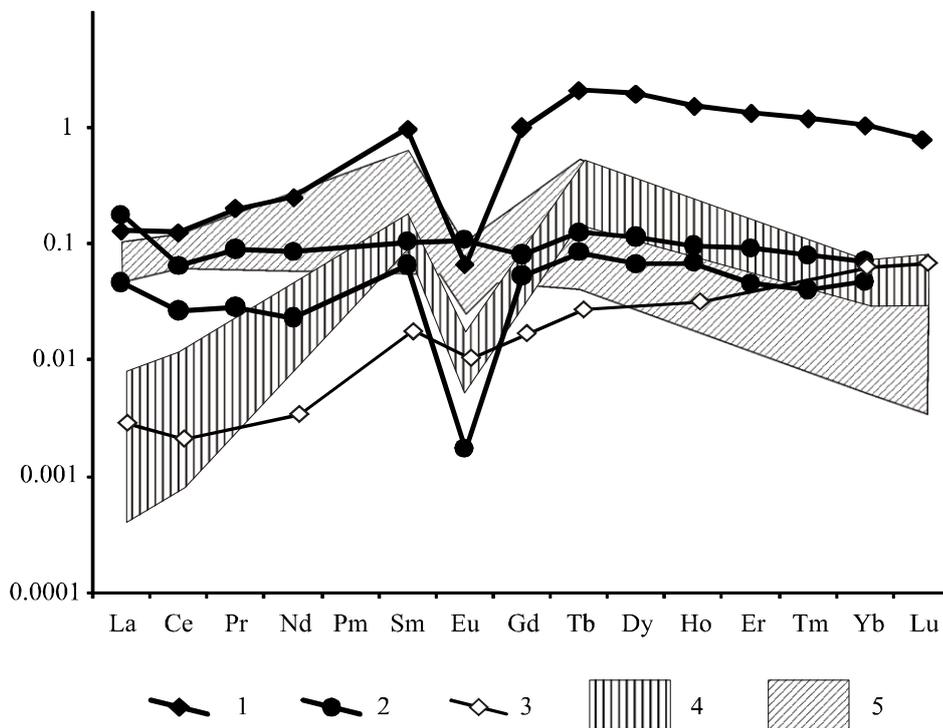


Рис. 8. Спектры распределения РЗЭ во флюиде по вытяжкам из кварца на месторождении Иультин (1 – VI горизонт, 2 – VII горизонт), рассчитанные по составу шеелита (3), вольфрамита (4) и флюорита (5)

Флюид, равновесный с вольфрамитом, имеет пониженные содержания РЗЭ (0.1-0.3 ppm) в сравнении с флюидом дорудной стадии, что связано со смешением магматогенного и экзогенного флюидов. Для растворов продуктивной стадии характерны ярко выраженный европиевый минимум и заметное обеднение легкими РЗЭ (рис. 9а).

Флюид, равновесный с флюоритами продуктивной стадии, имеет низкие содержания РЗЭ (0.1-0.3 ppm). Растворы характеризуются убыванием относительной распространенности РЗЭ с увеличением номера, так же, как и рудовмещающие роговики. В двух случаях европиевого минимума нет, в одном – этот минимум присутствует. Флюиды продуктивной стадии, равновесные с флюоритом, наиболее близки к составу экзогенного раствора, который претерпел взаимодействие с вмещающими породами при температуре, близкой к температуре рудообразования и являются конечным членом ряда смешения флюидов.

Флюиды пострудной стадии, характеризуются самыми низкими содержаниями РЗЭ (0.03-0.07 ppm), обедненными элементами цериевой группы (рис. 9б). В ряде случаев обнаружен европиевый максимум. Уменьшение концентрации легких РЗЭ может быть объяснено отложением минералов пострудной стадии: флюорита, шеелита и кальцита. Эта стадия характеризуется низкими температурами 150-200°C. Европиевый максимум объясняется изменением форм переноса европия в растворе при снижении температуры (Вау, 1991).

Вариации изменений содержания РЗЭ во флюиде могут быть объяснены двумя факторами: смешением флюидов (магматогенного и экзогенного), и последовательным отложением минералов-концентраторов РЗЭ. Состав магматогенного флюида может быть реконструирован по флюоритам с

максимальными содержаниями РЗЭ. Его геохимические характеристики близки к гранитам. Состав экзогенного флюида можно оценить по составу флюорита с низким содержанием РЗЭ, его геохимические характеристики близки к закономерностям распространенности в рудовмещающих роговиках (Попова и др., 2016).

Вольфрамит и касситерит отлагались при смешении магматогенного и экзогенного флюидов. Состав флюида, из которого образовался вольфрамит, не может быть описан только за счет смешения, поскольку в нем наблюдается сильное обеднение легкими редкоземельными элементами. Это можно было бы объяснить отложением в эту стадию небольшого количества минералов, способных концентрировать редкоземельные элементы цериевой группы (монацит, ортит). Однако в шлифах таких минералов не было выявлено. Проверена была гипотеза накопления РЗЭ в касситерите (Гореликова, и др., 2010) но их концентрация оказалась ниже предела обнаружения метода ЛА-ИСП-МС. Возможно, необходимо учесть содержание РЗЭ в главных жильных минералах.

Полученные данные по эволюции состава редкоземельных элементов могут быть использованы для верификации результатов количественной термодинамической модели. Использование концентрации РЗЭ во флюиде позволяет реконструировать общую схему рудного процесса на месторождении Светлое. На первом этапе в гидротермальной системе преобладал магматогенный флюид. Относительная концентрация РЗЭ во флюиде имела характеристики, сходные с гранитом. При охлаждении этого раствора из него отлагались минералы дорудной стадии: кварц, мусковит, альбит и флюорит.

Флюиды продуктивной стадии имеют широкий диапазон составов, что определяется смешением магматогенного и экзогенного флюида. При определенной пропорции смешения происходит отложение вольфрамита и касситерита, что соответствует термодинамическим расчетам (Сушевская, Бычков, 2010). Оценка пропорции смешения по содержанию РЗЭ невозможна, поскольку требуется учет количества осажденного вольфрамита, но эти данные можно использовать в дальнейшем для верификации количественной термодинамической модели рудообразования (глава 6).

При преобладании экзогенного флюида отлагается преимущественно флюорит. По составу флюорита продуктивной стадии можно реконструировать содержание РЗЭ в таком флюиде.

На пострудной стадии происходит отложение шеелита, кальцита и флюорита. Этот этап характеризуется низкими температурами (100-200°C) и низкими концентрациями РЗЭ. Для нескольких образцов выявлена положительная европиевая аномалия. Подробное рассмотрение состава минералов и эволюции РЗЭ низкотемпературного процесса выходит за рамки данной работы.

Использование коэффициентов распределения минерал-флюид позволяет использовать составы минералов для выявления эволюции гидротермального раствора. Объяснение всех закономерностей поведения РЗЭ возможно только путем построения количественных термодинамических моделей рудообразования, учитывающих как изменение состава растворов при смешении, так и при отложении минералов.

По содержанию РЗЭ во флюиде реконструирована схема рудообразования на месторождениях Иультин и Светлое. На первом этапе в гидротермальной системе преобладал магматогенный флюид. Продуктивная стадия характеризовалась

смещением магматогенного флюида и экзогенных вод. В постпродуктивную стадию преобладали экзогенные воды.

Содержание РЗЭ для флюидов, полученные при анализе водных вытяжек из кварца близки к содержаниям РЗЭ во флюидах с наименьшими концентрациями, рассчитанными по составу флюоритов и вольфрамитов.

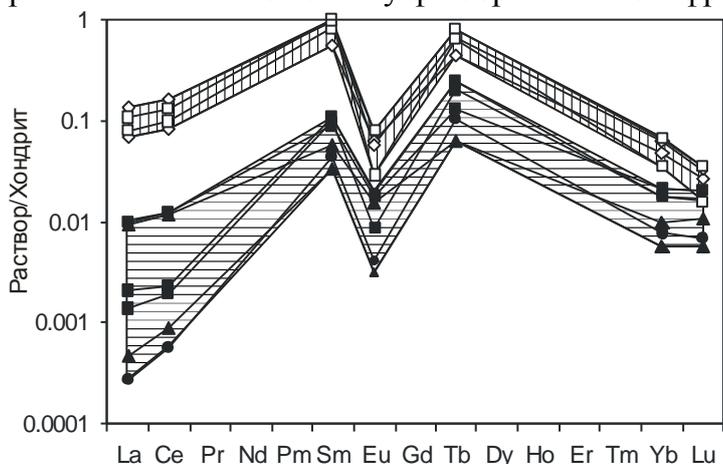
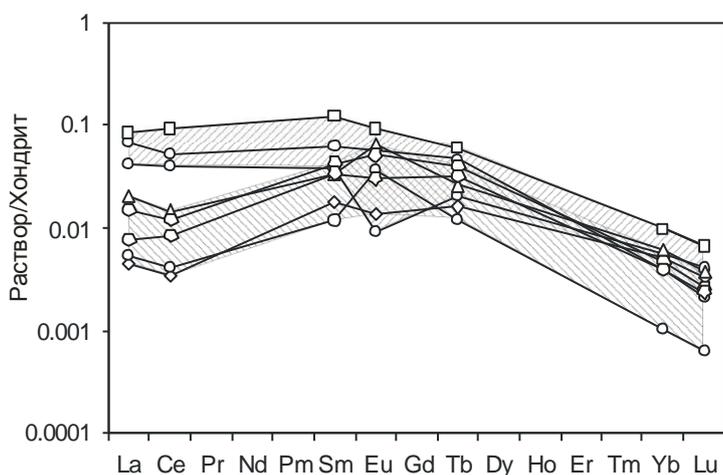


Рис 9. Спектры распределения РЗЭ во флюиде, рассчитанные по составам флюорита и вольфрамита на месторождении Светлое: I – V – номера горизонтов. 1 – флюорит; 2 – вольфрамит (а) – флюорит дорудной стадии и вольфрамит; (б) – флюорит продуктивной и пострудной стадии. Штриховкой показаны разные группы флюидов.



Более низкие концентрации РЗЭ во флюидах, полученных методом вытяжек можно объяснить присутствием вторичных включений в кварце. Близкие значения содержаний РЗЭ показывают сходимость двух методов, и позволяют считать данные, полученные пересчетом на флюиды, достоверными.

I – □ II – △ III – ○ IV – ◇ V – ◊ VI – ▽
 1 – ■ 2 – ▲ ●

Спокойнинское. На рис.10. приведен редкоземельный состав растворов, равновесных с вольфрамитом и флюоритом Спокойнинского месторождения. Выделяются две группы растворов.

Первая и основная группа – это растворы, равновесные с вольфрамитом и флюоритом из грейзенизированных гранитов и кварц – вольфрамитовых жил, то есть растворы, с которыми связано рудообразование на месторождении. Характерной чертой этих растворов является низкое содержание лантаноидов (сумма РЗЭ колеблется в интервале 0.01 – 0.1 ppm) и низкое содержание легких РЗЭ (La/Lu=2 – 30).

Для Спокойнинского месторождения ранее уже была построена концептуальная модель формирования, в которой на основе изотопных данных было получено, что месторождение сформировано магматогенными флюидами без признаков смешения с водами иного генезиса (Матвеева и др., 2002). Однако при исследовании вольфрамитов и флюоритов месторождения установлены два

различающихся типа спектров РЗЭ. Это ставит дилемму: а) либо у растворов, формировавших месторождение, было два разных источника, и второй не был выявлен изотопными данными; либо б) различие спектров связано с эволюционными процессами в самом месторождении при постоянном источнике раствора, и надо найти механизм формирования разных спектров РЗЭ при такой эволюции. Предположение о том, что концентрация РЗЭ во флюиде контролируется растворимостью монацита, подтверждается тем, что этот минерал был обнаружен во всех образцах.

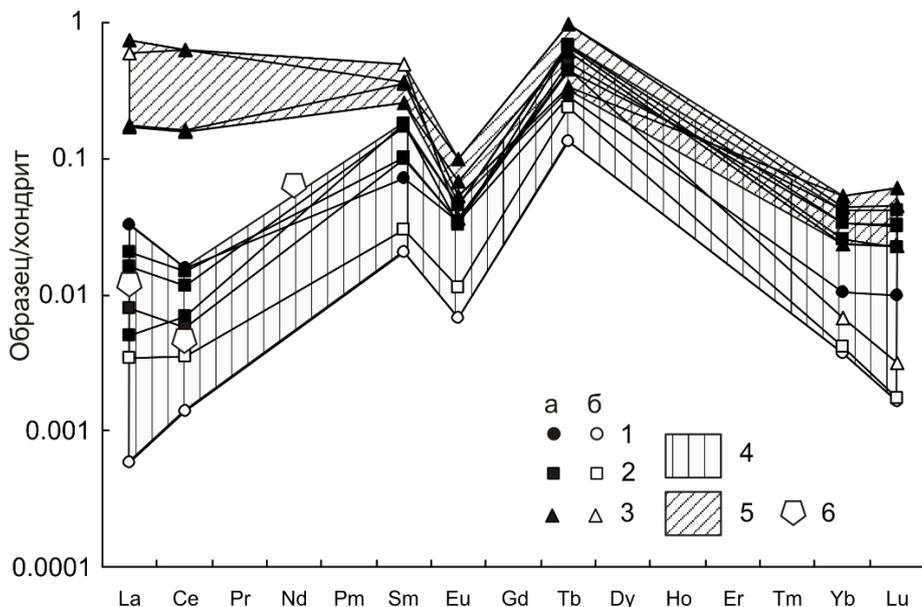


Рис 10. Спектры распределения РЗЭ во флюиде, рассчитанные по составу вольфрамит и флюорита для месторождения Спокойнинское: а – вольфрамит, б - флюорит: 1 – гранитов; 2 - кварц-вольфрамитовых жил; 3 - кварц-мусковит-альбитовых стяжений; 4 – флюид, равновесный с веществом из кварц-вольфрамитовых жил и гранитов; 5 – флюид, равновесный с веществом из кварц-мусковит-альбитовых стяжений; 6 – оценка содержания РЗЭ по растворимости монацита.

Вторая группа – это растворы, равновесные с вольфрамитом и флюоритом из стяжений. Благодаря растворению монацита, в них повышенное содержание лантаноидов (сумма РЗЭ 0.4 – 1.0 ppm) и особенно легких РЗЭ (La/Lu 118 – 1823). Эти растворы проявлены на заключительных стадиях гидротермального процесса. Щелочной характер растворов и высокие концентрации натрия привели к образованию парагенезиса альбит-мусковит-кварц.

Сходство спектров РЗЭ в вольфрамитах, образующихся на протяжении всего процесса рудообразования, позволяет утверждать, что месторождение сформировано магматогенным флюидом без признаков смешения с водами иного генезиса. Для грейзенового процесса в минерализованном куполе Спокойнинского месторождения содержание РЗЭ в вольфрамите и флюорите контролируется растворимостью монацита гранитов. Вольфрамит и флюорит из кварц-мусковит-альбитовых стяжений характеризуется повышенным содержанием легких редкоземельных элементов, что связано с увеличением растворимости монацита при образовании щелочных растворов (Попова и др., 2017).

Глава 6. Термодинамическая модель образования вольфрамитовых месторождений

Основными процессами, ответственными за образование Sn-W минерализации на месторождениях, связанных с гранитами, являются: а) охлаждение; б) смешение флюидов различного состава и генезиса; в) гетерогенизация (кипение) флюидов.

Термодинамическое моделирование дает возможность определить возможную роль каждого из этих факторов и выявить реальный физико-химический механизма отложения Sn-W минерализации в конкретной гидротермальной системе.

Используя разработанную ранее (Бычков, Матвеева, 2008; Сущевская, Бычков, 2010) методологию термодинамического моделирования, была рассчитана термодинамическая модель эволюции флюида на месторождениях Иультин и Светлое.

Для расчетов была выбрана 17-компонентная мультисистема: Al, C, Ca, Cl, F, Fe, H, K, Mg, Mn, N, Na, O, S, Si, Sn, W. В этой системе учтена возможность образования 80 фаз постоянного состава, вольфрамитового твердого раствора, газового и водного растворов. В газовом растворе учтено образование 12 частиц (H₂O, CO₂, CO, CH₄, H₂, O₂, H₂S, S₂, SO₂, HF, HCl, N₂), в водном растворе - 125 частиц. Расчеты проводились при помощи программного комплекса HCh (автор Ю.В.Шваров) (Shvarov, Bastrakov, 1999). Термодинамические характеристики компонентов взяты из базы данных UNITERM, входящей в этот комплекс.

Поскольку основные факторы рудообразования на месторождениях были установлены ранее (Сущевская, Бычков, 2010), то модель сводится к расчету трех задач: 1) расчет исходного состава магматогенного флюида, 2) расчет состава экзогенных вод, равновесных с вмещающими породами, 3) расчет модели смешения.

1) Расчет состава магматогенного флюида, сводится к расчету равновесия между большим количеством породы с раствором.

2) Расчет состава экзогенного флюида, равновесного с вмещающими породами, аналогичен расчету состава магматогенного флюида, но в качестве исходного состава пород задается типичный состав роговиков. Условие равновесия соответствуют температуре и давлению пострудного этапа. Углекислота в составе флюида не задается.

3) Смешение флюидов рассматривалось как последовательность изобарно-изотермических состояний системы с различными соотношениями двух компонентов: эндогенного и экзогенного растворов. Смешение растворов проводилось без решения тепловой задачи, доля экзогенного раствора равномерно повышалась от 0 на первом шаге до 200% при 250°C. Расчеты с разной зависимостью пропорции смешения от температуры давали сходные результаты (Сущевская, Бычков, 2010).

Расчет содержания редкоземельных элементов определялся балансовым расчетом с использованием коэффициентов распределения минерал/флюид. Результаты расчета модели позволили определить пропорции выпадения минералов при смешении магматогенного и экзогенного флюида.

В качестве эндогенного флюида используется состав флюида, рассчитанный по характерному флюориту дорудной стадии, в качестве экзогенного раствора, прошедшего взаимодействие с вмещающими породами - рассчитанный по флюориту пострудной стадии (глава 5). Выбор составов для каждого месторождения является индивидуальным.

Иультин. Для месторождения Иультин условия были выбраны аналогичными приведенными в статье (Сущевская, Бычков, 2010): расчет магматогенного флюида проводился при 450 °С и давлении 1000 бар. Расчет равновесия экзогенных вод и вмещающих пород – при 200 °С и 500 бар. Результаты расчетов оказались в целом близки к результатам статьи.

Для расчета концентрации редкоземельных элементов во флюиде были выбраны составы, рассчитанные по флюориту. Для магматического флюида был использован состав флюорита 407-VI дорудной стадии. Он характеризуется

максимальным содержанием РЗЭ и европиевым минимумом. Для оценки состава экзогенного раствора был выбран флюорит пострудной стадии, который характеризуется преобладанием легких РЗЭ и отсутствием европиевого минимума.

Результаты расчетов эволюции содержания РЗЭ в рудообразующем флюиде показаны на рис.11. При понижении температуры от 450 °С увеличивается доля экзогенного флюида, уменьшается европиевый минимум и увеличивается относительная концентрация легких РЗЭ. До температуры 400 °С относительное содержание тяжелых редкоземельных элементов во флюиде немного понижается за счет разбавления магматического флюида экзогенным раствором с меньшими концентрациями РЗЭ.

При температуре 400-350°С содержание тяжелых РЗЭ начинает убывать быстрее, так как в этом температурном интервале происходит образование вольфрамита. Выпадение вольфрамита имеет максимум при температуре 390°С (рис. 11). Вольфрамит, выпадающий из растворов первым, имеет максимальное содержание тяжелых РЗЭ. При снижении температуры в вольфрамитах снижается концентрация тяжелых РЗЭ, и увеличивается концентрация легких РЗЭ. Ниже 290°С количество выпадающего из раствора вольфрамита становится незначительным, и он не влияет на состав флюида. Поскольку флюорит, согласно используемой модели, начинает выпадать при 380°С, то он кристаллизуется из растворов, обедненных тяжелыми РЗЭ.

По результатам расчетов наиболее консервативным элементом является неодим, поскольку его концентрации в магматогенном и экзогенном флюиде оказались близки. Это дает возможность для сопоставления расчетных и природных данных. Нормирование содержания РЗЭ во флюиде по Nd устраняет влияние эффектов, связанных с разным ростом кристаллов и гетерогенизацией флюида. Флюид, рассчитанный по природным данным, нормированный по Nd, приведен на рис.12.

Характер распределения РЗЭ на графике, нормированном по Nd, близок к расчетным данным (рис. 12). При понижении относительных концентраций тяжелых РЗЭ, наблюдается повышение относительных концентраций легких РЗЭ и уменьшение европиевого минимума. Однако есть флюиды, которые не соответствуют этим закономерностям. К примеру, в пробе 421 содержания La и Ce явно увеличены. Не во всех пробах глубина европиевого минимума коррелирует с содержанием легких и тяжелых РЗЭ. Возможной причиной этого является пульсационный режим формирования жилы. На месторождение Акчатау пульсационный характер формирования жилы был доказан с помощью геохимических индикаторов (Бычков, Матвеева, 2008). При этом ранее отложенные минералы могут переотлагаться, а концентрации РЗЭ - изменяться. В модели (Суцевская, Бычков, 2010) учитывается только одностадийное минералообразование, без учета возможных пульсаций. Поэтому полной сходимости расчетных и природных данных не наблюдается, но расчет позволяет объяснить причины эволюции состава РЗЭ во флюиде. Два главных фактора контролируют эту эволюцию: смешение флюидов разного генезиса и порядок минералообразования.

Светлое. Термодинамическая модель эволюции рудоотложения на месторождении Светлое построена аналогично модели для месторождения Иультин. На месторождении Светлое условия рудообразования несколько отличаются от месторождения Иультин. Оруденение оторвано от магматического тела, по данным анализа флюидных включений и изотопного состава минералов, доля экзогенного флюида выше, температуры ниже, чем на месторождении Иультин. Расчет состава

магматогенного флюида проводился при 400 °С и давлении 1000 бар. Условия равновесия экзогенных вод и вмещающих пород выбраны 200 °С и 500 бар. Результаты расчетов показали составы растворов, близкие к условиям месторождения Иультин.

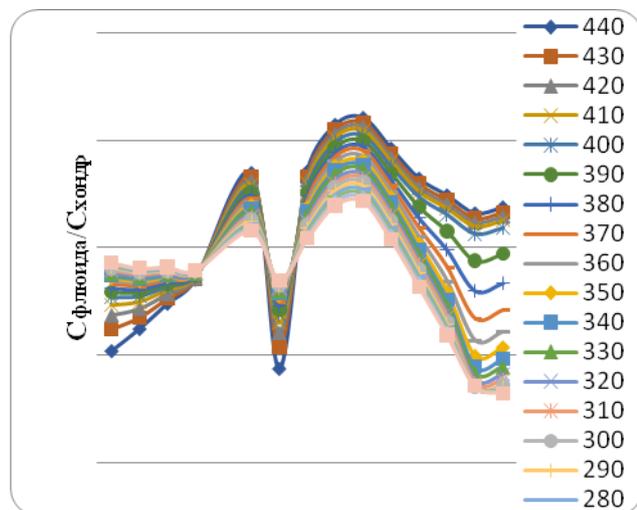


Рис. 11. Расчет эволюции флюида по РЗЭ. Справа приведены значения температуры.

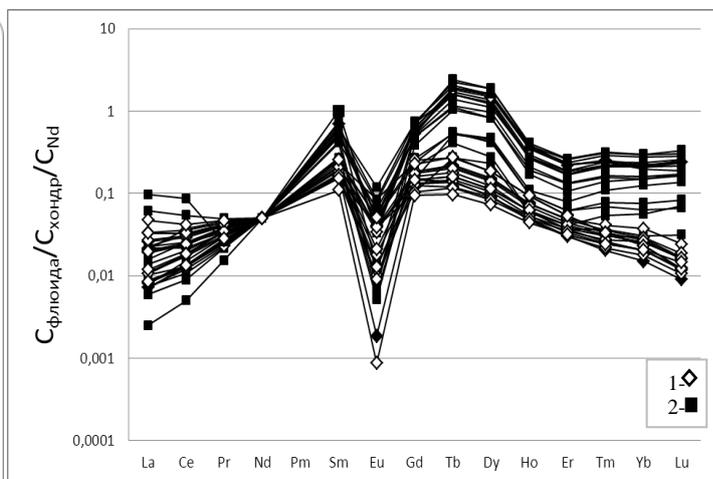


Рис. 12. Состав флюида, равновесного с флюоритами и вольфрамитамы месторождения Иультин (природные данные), нормированный по неодиму. 1-флюориты 2-вольфрамиты.

Модель смешения также показала близкие результаты. Смешение магматогенного флюида с экзогенными водами на фоне снижения температуры приводит к отложению парагенезисов минералов, типичных для месторождения Светлое (рис. 13).

Вместе с тем, наблюдается ряд отличий. Максимум выпадения вольфрамита составляет 330 °С, касситерита – 350 °С. В низкотемпературной области происходит выпадение кальцита, отсутствовавшего в модели месторождения Иультин. Флюорит имеет два максимума выпадения. Образование флюорита при смешении связано с тем, что магматогенный флюид имеет высокую концентрацию фтора, а экзогенный – кальция. Реакция между ними контролируется пропорцией смешения и свойствами раствора. Первый максимум образования флюорита при 370 °С отвечает дорудной стадии. Второй максимум выпадения флюорита при 300 °С характеризует пострудную стадию. Совместно с вольфрамитом флюорит согласно расчетам не образуется.

Для расчета содержания РЗЭ во флюиде были выбраны составы флюорита дорудной стадии (обр. 329) и пострудной стадии (обр. 362). Магматогенный флюид богат РЗЭ и имеет ярко выраженный европиевый минимум. Экзогенный раствор содержит низкие концентрации редкоземельных элементов, европиевый минимум слабо проявлен.

Для месторождения Светлое характерна существенно большая разница в концентрации редкоземельных элементов между магматогенным и экзогенным флюидом. Это может быть связано с тем, что смешение на месторождении Светлое проходит во вмещающих породах, что снижает температуру переуравновешивания экзогенных вод с ними и понижает вынос РЗЭ.

На первых стадиях при смешении флюидов минералы не захватывают РЗЭ, поэтому их содержание в растворе меняется слабо. Осаждение флюорита и

вольфрамит приводит к уменьшению концентрации, как легких, так и тяжелых РЗЭ. В результате концентрация тяжелых РЗЭ на заключительных стадиях смешения становится ниже, чем в экзогенном растворе.

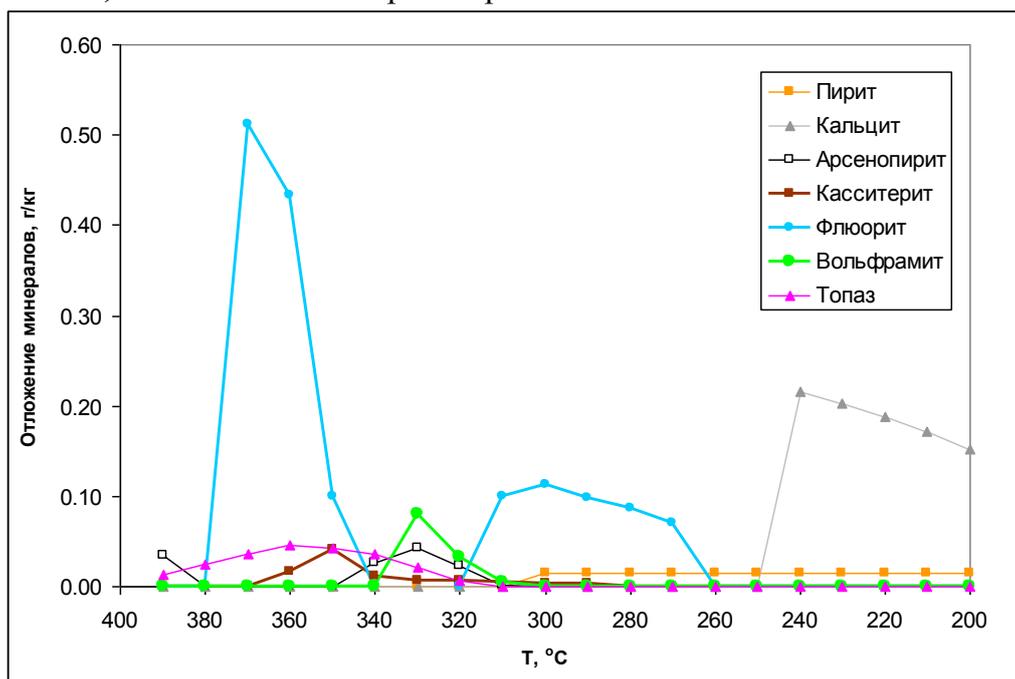


Рис. 13. Результаты расчетов модели смешения флюидов на месторождении Светлое. Отложение минералов из 1 кг флюида (мг/кг).

Расчет составов флюорита показан на рис. 14 в сопоставлении с природными данными. Для дорудной стадии наблюдается хорошее совпадение значений для легких РЗЭ, но расчет предсказывает несколько большие концентрации тяжелых РЗЭ (рис.14а). Это может быть связано с тем, что в природе вольфрамит начинает кристаллизоваться раньше, вместе с флюоритом первой генерации и захватывает тяжелые РЗЭ.

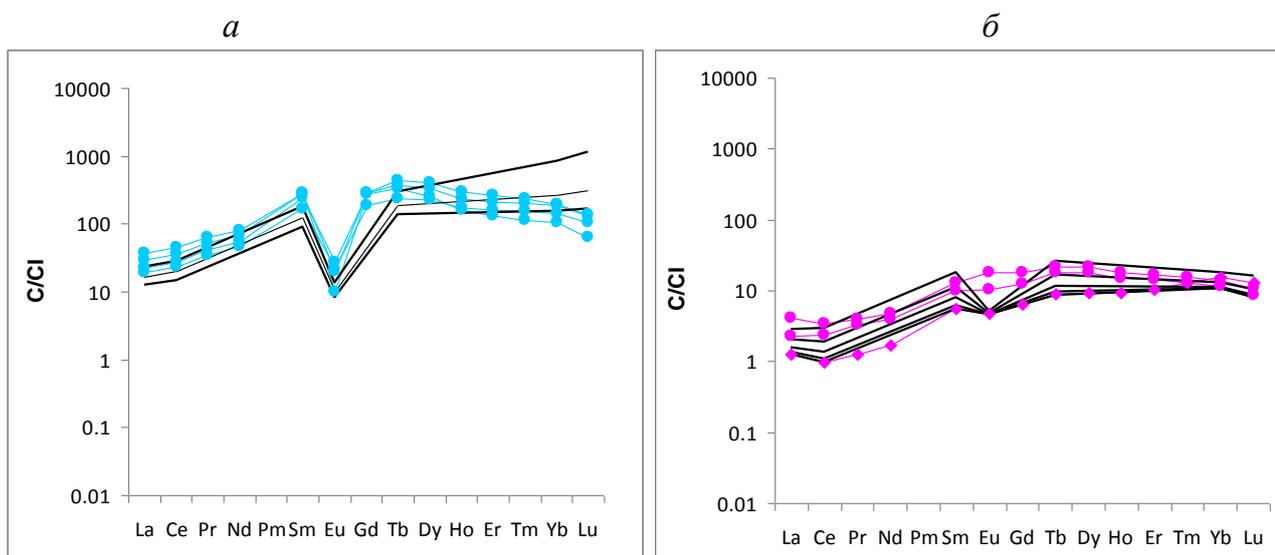


Рис. 14. Расчет эволюции содержания РЗЭ в флюорите месторождения Светлое (нормированные по хондритам). Точки – природные данные, линии – расчет: а – флюорит дорудной стадии; б – флюорит пострудной стадии.

Концентрации РЗЭ в флюорите пострудной стадии хорошо совпадают с рассчитанными значениями. Расчеты предсказывают наличие европиевого минимума, который у природных минералов отсутствует или слабо выражен. Поведение европия

в пострудной стадии пока не находит полного объяснения. В частности, образование европиевого максимума в позднем флюорите (глава 4).

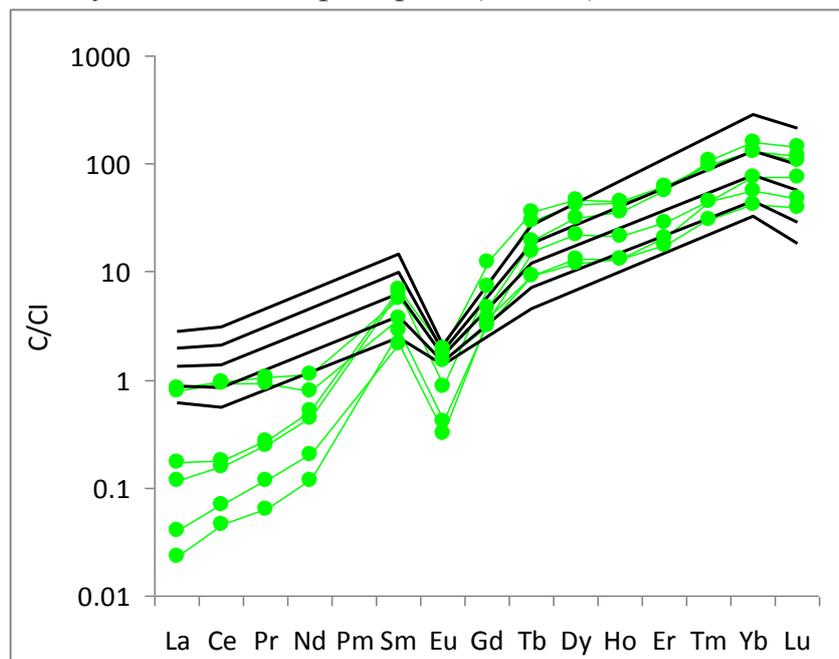


Рис. 15. Расчет эволюции содержания РЗЭ в вольфрамите месторождения Светлое (нормированные по хондритам). Точки – природные данные, линии – расчет.

Расчет содержания РЗЭ в вольфрамите приведен на рис. 15 в сопоставлении с природными данными. Концентрации тяжелых РЗЭ хорошо совпадают, но для легких РЗЭ наблюдается расхождение. Для ряда природных вольфрамитов концентрация РЗЭ цериевой группы ниже, чем расчетная. Причина этого расхождения, возможно, связана с образованием других минералов-концентраторов РЗЭ. Таким минералом может быть монацит, который захватывает преимущественно редкоземельные элементы цериевой группы.

Заключение

Результаты работы позволяют сформулировать следующие защищаемые положения:

1. Определение содержания РЗЭ в минералах вольфрамитовых месторождений. Флюорит дорудной и продуктивной стадии характеризуется высокой концентрацией РЗЭ и наличием Eu минимума. Флюорит пострудной стадии обеднен РЗЭ.
2. По составам минералов рассчитано содержание РЗЭ в гидротермальном флюиде. Развитие гидротермальных систем Иультин и Светлое сопровождалось изменением концентрации РЗЭ во флюиде. Такое изменение не наблюдается на месторождение Спокойнинское, что объясняется тем, что на всех стадиях концентрация РЗЭ контролируется растворимостью монацита гранитов.
3. По содержанию РЗЭ во флюиде реконструирована схема рудообразования на месторождениях Иультин и Светлое. На первом этапе в гидротермальной системе преобладал магматогенный флюид. Продуктивная стадия характеризовалась смешением магматогенного флюида и экзогенных вод. В постпродуктивную стадию преобладали экзогенные воды.
4. Рассчитана термодинамическая модель рудообразования на месторождениях Иультин и Светлое. Главным фактором отложения вольфрамита и касситерита является смешение магматогенного флюида с метеорными водами, прошедшими через взаимодействие с вмещающими породами. По пропорции смешения и

отложения минералов рассчитано содержание РЗЭ в рудообразующем флюиде. Сопоставление составов, полученных в модели и реконструированных по составам минералов позволило верифицировать результаты термодинамической модели.

Список работ Поповой Ю.А., опубликованных по теме диссертации.

- 1) **Попова Ю.А.**, Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Некрасов С.Ю. Оценка распределения редкоземельных элементов в гидротермальном рудообразующем растворе месторождений Иультин и Светлое (Чукотка) // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2012). Тезисы докладов. — М.: ГЕОХИ РАН, 2012. — С. 79–80.
- 2) **Попова Ю.А.**, Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Сущевская Т.М. Поведение РЗЭ при формировании месторождения Иультин (Чукотка) // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2013). Тезисы докладов. — М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2013. — С. 107–107.
- 3) **Попова Ю.А.**, Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Сущевская Т.М. Поведение лантаноидов при формировании месторождения Иультин (Чукотка) // Геохимия. 2014. №12. С.1124-1130.
- 4) **Попова Ю. А.**, Бычков А. Ю., Матвеева С. С. Поведение редкоземельных элементов при формировании месторождения Светлое (Чукотка) // Научная конференция Ломоносовские Чтения, МГУ, 2014 год, секция Геологии. — Геология. — 2014.
- 5) **Попова Ю. А.**, Бычков А. Ю. Экспериментальное исследование коэффициентов распределения лантаноидов в системе флюорит–флюид // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2014) 15-16 апреля 2014, Москва, ГЕОХИ РАН. Тезисы докладов. — М.: ГЕОХИ РАН, 2014. — С. 099–099.
- 6) **Попова Ю. А.**, Бычков А. Ю., Матвеева С. С. Геохимические особенности поведения лантаноидов при формировании месторождения Светлое (Чукотка) // Новые идеи в науках о Земле, XII Международная научно- практическая конференция (2015, Москва). — Т. 2. — М.: МГРИ-РГГРУ, 2015. — С. 509–510.
- 7) **Попова Ю.А.** Геохимические критерии источников флюида при формировании олово-вольфрамового месторождения Светлое // Научная конференция Ломоносовские Чтения, МГУ, 2015 (http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_6_6981.htm). — М.: МАКС Пресс, 2015.
- 8) **Попова Ю.А.**, Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Бычкова Я.В. Экспериментальное исследование коэффициентов распределения лантаноидов в системе шеелит-флюид // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2015) 21-22 апреля 2015, Москва, ГЕОХИ РАН. Тезисы докладов. — М.: ГЕОХИ РАН, 2015. — С. 78.
- 9) **Попова Ю.А.**, Бычков А.Ю., Матвеева С.С. Геохимические особенности поведения лантаноидов при формировании месторождения Светлое (Чукотка) // Геохимия. 2016. №8. С.761-768.
- 10) **Попова Ю.А.**, Бычков А. Ю., Матвеева С.С., Бычкова Я.В. Геохимические особенности поведения лантаноидов при формировании вольфрамитовых месторождений // Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной

минералогии, петрологии, геохимии (ВЕСЭМПГ-2016). Тезисы докладов. — М.: ГЕОХИ РАН, 2016. — С. 101–101.

- 11) **Попова Ю. А.** Геохимия РЗЭ в гидротермальном процессе на примере олово-вольфрамовых месторождений Иультин и Светлое (Чукотка)//Иновации в геологии, геофизике и географии - 2016. Материалы международной молодежной научно-практической конференции. — М.: Издательство Перо, 2016. — С. 73–73.
- 12) **Попова Ю.А.**, Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Тарнопольская М. Е., Бычкова Я. В. Поведение лантаноидов при формировании минерализованных куполов на примере Спокойнинского месторождения (Забайкалье)// Геохимия. №1 2017. (в печати)
- 13) Тарнопольская М.Е., Бычков А.Ю., Шваров Ю.В., **Попова Ю.А.** Экспериментальное исследование растворимости флюорита в кислых растворах как метод изучения фторидных комплексов бора // Геохимия. №2 2017. (в печати)
- 14) **Popova J.A.**, Bychkov A. Yu, Nekrasov S. Yu, Sushevskaya T.M. REE behavior during the formation of Sn-W deposits // Mineralogical Magazine. — 2011. — Vol. 75, no. 3. — P. 1660–1660.
- 15) Sushchevskaya T.M., Bychkov A.J., Ignatiev A.V., Matveeva S.S., **Popova J.A.**, Prisyagina N.I., Velivetskaya T.A. W-Sn ores of the Svetloye deposit: Mode of formation from isotope, fluid inclusion and modeling studies // Mineralogical Magazine. — 2011. — Vol. 75, no. 3. — P. 1969–1969.
- 16) Sushchevskaya T.M., **Popova J.A.**, Velivetskaya T.A., Ignatiev A.V., Matveeva S.S., Limantseva O.A. Mixing of fluids in hydrothermal ore-forming (Sn-W) systems: stable isotope and Rare Earth Elements data // European Geosciences Union General Assembly 2012. — Vol. 14 of Geophysical Research Abstracts. — EGU Vienna, Austria, 2012. — P. – 8442.
- 17) **Popova J.A.**, Bychkov A. Yu., Matveeva S.S., Sushchevskaya T.M. Estimates of REE distribution in the hydrothermal ore forming fluid of the Iul'tin and Svetloe deposits // Mineralogical Magazine. — 2013. — Vol. 77. — P. 1989–1989.
- 18) **Popova J.A.**, Bychkov A. Yu, Matveeva S.S., Bychkova Ya. V. Thermodynamical model of lanthanides behavior in the formation of Sn-W deposits // Goldschmidt Abstracts. — 2015. — P. 2521–2521.