Особенности распределения редкоземельных элементов в рудах молибденовых месторождений Восточного Забайкалья

Б.Н.АБРАМОВ (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; 672014, г. Чита, ул. Недорезова, 16 а, а/я 521)

Выявлено, что по соотношениям редких и редкоземельных элементов (РЗЭ) в одинаковых по составу рудах молибденовых месторождений Восточного Забайкалья имеются существенные отличия. Установлено, что рудоносные магматические очаги Шахтаминского, Бугдаинского, Жирекенского и Давендинского молибденовых месторождений были в разной степени дифференцированы и функционировали на различных глубинах. Так, образование кварц-молибденитовых руд Бугдаинского месторождения происходило из двух магматических очагов. Нижний магматический очаг функционировал в нижней континентальной коре (Eu/Sm 0,27–30; Rb/Sr 2,06–4,0), был не дифференцированным (Eu/Eu^* 1,02–1,21). Верхний магматический очаг функционировал в верхней континентальной коре (Eu/Sm 0,18–0,20; Rb/Sr 4,38–6,36), был дифференцированным (Eu/Eu^* 0,73–0,74). Изучение распределения РЗЭ выявило наличие в магматических очагах всех рассматриваемых молибденовых месторождений тетрад-эффектов (ТЭФ) М- и W-типов, указывающих на обогащенность рудоносных флюидов летучими компонентами.

Ключевые слова: молибденовые месторождения Восточного Забайкалья, распределение редкоземельных элементов, магматические очаги, тетрад-эффекты в спектрах лантаноидов.

Абрамов Баир Намжилович

b_abramov@mail.ru

Peculiarities of rare earth elements distribution in molybdenum ore deposits of Eastern Transbaikalia

B.N.ABRAMOV (Federal state budgetary institution of science Institute of natural resources, ecology and Cryology SB RAS)

It is revealed that the ratios of rare earth elements (REE) in the same composition of molybdenite deposits ores, Eastern Transbaikalia, are quite different. It is established that ore-magmatic foci of Satamasho, Bugdainsky, and Dondinho Zhireken molybdenum deposits were in different degrees of differentiation and functioned at various depths. Thus, the formation of quartz-molybdenite ores of Bugdainsky deposit came from two magmatic centres. Lower magmatic centre was functioning in the lower continental crust (Eu/Sm 0,27–30; Rb/Sr 2,06–4,0), it was not differentiated (Eu/Eu^* 1,02–1,21). Upper magmatic centre was functioning in the upper continental crust (Eu/Sm 0,18–0,20; Rb/Sr 4,38–6,36), it was differentiated (Eu/Eu^* 0,73–0,74). Calculation of tetrad effects (TEF) in the spectra of REE showed the presence of M and W types TEF in the magma pockets of all the considered transmitted molybdenum deposits, pointing to their ore-bearing fluids enrichment with volatile components.

The study of REE distribution revealed the presence in the magma pockets all these molybdenum deposits tetrad effects (TEF) M and W types, indicating the enrichment of ore-bearing fluids by volatile components.

Key words: molybdenum deposit, Eastern Transbaikalia, distribution of rare earth elements, magmatic centers, tetrad effects in the spectra of the lanthanides.

Редкоземельные элементы рассматриваются как геохимические индикаторы геологических, в том числе магматических процессов. Изучение распределения РЗЭ, их соотношений позволяет судить о степени дифференциации магматических очагов, глубинах их функционирования, условиях и источниках образования оруденения. По составу РЗЭ можно определить наличие в

рудоносных магматических очагах газовой-жидких составляющих. Важная часть познания процессов рудообразования – изучение тетрад-эффектов в спектрах распределения лантаноидов. Они образуются в случае возникновения комплексных соединений РЗЭ [14]. Выявлено, что тетрад-эффекты в спектрах лантаноидов образуются во флюидах, обогащенных летучими

компонентами. Наличие ТЭФ в спектрах редкоземельных элементов четко прослеживается для заключительных стадий дифференциации редкометалльных интрузий [10, 13].

В Восточном Забайкалье мезозойские молибденовые месторождения с одинаковым составом руд характеризуются разными концентрациями элементов-примесей, что объясняется разными условиями их образования. Объектами исследования являются молибденовые месторождения: Шахтаминское, Бугдаинское, Жирекенское и Давендинское. Фактический материал собран в 1996–2016 гг. во время выполнения базовых научных проектов в Институте природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН.

Краткая характеристика оруденения молибденовых месторождений. Мезозойские молибденовые месторождения Восточного Забайкалья были образованы в результате коллизии Сибирского и Монголо-Китайского континентов в течение средней–поздней юры [4, 5]. Большинство из них пространственно приурочено к Монголо-Охотской сuture (рис. 1).

Молибденовые месторождения Восточного Забайкалья характеризуются длительной историей формирования. На них, как правило, выделяется несколько стадий рудообразования, отличающихся составами рудной минерализации. Образование молибденового оруденения связано с процессами формирования рудоносного порфирового комплекса гранитоидов J_{2-3} [8]. Абсолютный возраст образования молибденитов (по данным Re-Os метода) Жирекенского месторождения составляет 163 ± 1 млн. лет, Шахтаминского месторождения – 159 ± 1 млн. лет [3].

Шахтаминское месторождение. Образование молибденового оруденения связано с процессами внедрения даек и штоков порфирового комплекса J_{2-3} [12]. Формирование рудных тел месторождения происходило в два этапа. Рудные тела первого этапа представлены жилами кварц-молибденитового состава, а рудные тела второго – жилами кварц-полиметаллического состава. В рудных телах первого этапа наиболее распространенными рудными минералами являются: пирит, молибденит, реже отмечаются шеелит, халькопирит. В рудных телах второго этапа основные рудные минералы представлены галенитом, сфалеритом, менее развиты блёклые руды, бурнотит.

Бугдаинское месторождение. На месторождении выделяются две основные рудные стадии: кварц-молибденитовая и золото-полиметаллическая. Основные рудные минералы кварц-молибденитовой стадии представлены пиритом, молибденитом. К числу второстепенных относятся вольфрамит, шеелит. Основные рудные минералы золото-полиметаллической стадии – пирит, сфалерит, галенит, реже отмечаются молибденит, арсенопирит, халькопирит, блёклые руды, золото [1, 9].

Жирекенское месторождение. На месторождении выделяются вкрапленный, прожилковый и брекчиевый

Рис. 1. Схема размещения молибденовых месторождений Восточного Забайкалья:

Монголо-Охотская сuture: 1 – Основная и 2 – Ононская ветви; 3 – молибденовые месторождения: 1 – Шахтаминское, 2 – Бугдаинское, 3 – Жирекенское, 4 – Давендинское

типы руд. Основные запасы молибдена, связанные с вкрапленным типом руд, отмечены преимущественно в центральной и южной частях месторождения. Прожилково-вкрапленные руды приурочены к флангам рудных зон. По составу они подразделяются на молибденитовые, кварц-молибденитовые с примесью пирита, халькопирита, а также мусковит-серицит-кварцевые прожилки с молибденитом, пиритом, халькопиритом, галенитом, сфалеритом. Брекчиевые типы руд распространены незначительно. В пределах брекчиевой рудной зоны отмечены ксенолиты калишпатизированных метасоматитов с вкрапленным оруденением с содержанием молибденита до 30% [6].

Давендинское месторождение. В кварц-молибденитовых жилах Давендинского месторождения основными рудными минералами являются молибденит и пирит, составляющие 95% общего количества рудных минералов. К числу второстепенных рудных минералов относятся: халькопирит, висмутин, сфалерит, галенит, магнетит. Редкие рудные минералы представлены блёклыми рудами, золотом, тетрадимитом, борнитом, касситеритом, шеелитом, пирротинном и марказитом. На месторождении выделяются следующие рудные стадии минерализации: кварц-молибденитовая, кварц-турмалиновая, кварц-золото-висмутная.

Особенности распределения редкоземельных элементов в рудах молибденовых месторождений. Распределение РЗЭ в однотипных по составу кварц-молибденитовых рудах разных месторождений имеет существенные отличия (рис. 2).

Рис. 2. Спайдер-диаграмма распределения редкоземельных элементов в кварц-молибденитовых рудах молибденовых месторождений Восточного Забайкалья (нормирование РЗЭ по верхней континентальной коре [11]):

молибденовые месторождения: 1 – Шахтаминское, 2 – Бугдаинское, 3 – Жирекенское, 4 – Давендинское

Для оценки степени дифференциации магматических очагов разных месторождений были рассчитаны Rb/Sr и Eu/Eu^* отношения в кварц-молибденитовых рудах [7]. Для оценки глубин формирования рудоносных магматических очагов использованы Eu/Sm отношения в трактовке С.Ф.Винокурова [2].

Изучение тетрад-эффектов в спектрах лантаноидов – важная часть познания процессов рудообразования. Они образуются в случае возникновения комплексных соединений РЗЭ [15]. При этом происходит нарушение плавной формы нормированного спектра лантаноидов

с образованием отдельных изгибов (тетрады). Выявлено, что ТЭФ в спектрах лантаноидов образуются при наличии во флюидах значительных концентраций летучих компонентов, а также при изменении кислотности-щелочности среды. Наличие тетрад-эффектов в спектрах редкоземельных элементов четко прослеживается для заключительных стадий дифференциации редкометалльных интрузий [10, 13].

Образование ТЭФ в спектрах редкоземельных элементов обусловлено их способностью к созданию комплексных соединений. Их формирование приводит к

Содержание редких и редкоземельных элементов в рудах молибденовых месторождений Восточного Забайкалья (в г/т)

Элементы	Номера проб														
	73	78	81	84	447-4	452	448	450-4	186	187	291-2	292-1	284	284-2	
Cu	9	86	258	6	18	23	12,1	19	363	25500	19	1,3	3,2	1,5	
Zn	21	2127	67	149	33	56	52	30	97	3900	48	22	7,7	2,1	
As	22	140	70	60	—	—	—	—	36	1171	2,1	4,7	2,2	5,6	
Pb	100	1800	60	330	495	115	71	71	88	352	12	38	12	2,8	
Bi	53	—	22	11	—	—	—	—	8	5	2,5	9,7	7,1	16,4	
Rb	7	23	2,2	3,4	96	32	42	10,9	12	17	5,7	13	5,4	7,6	
Sr	37	2,7	28	49	24	7,3	6,6	5,3	47	71	6,1	74	33	6,1	
Zr	168	166	77	76	137	26	23	10,5	82	76	—	—	—	—	
Mo	46 174	43 096	25 385	26 495	95 576	30 955	23 965	35 673	21 600	14 400	65 504	22 899	10 301	11 009	
Sn	—	2,4	—	—	18	10,8	4,13	2,96	—	8	—	16,1	—	2,1	
Sb	67	15	390	164	20	4,35	10,3	2,9	25	212	24,6	—	5,2	—	
W	—	—	100	200	1035	1060	847	894	291	267	163	365	862	3453	
La	13,3	24,6	5,4	58,6	10,7	3,37	4,64	2,98	5,2	11,8	4,06	11,3	2,55	3,45	
Ce	31,8	40,6	12,0	124,6	19	5,9	8,4	4,76	9,3	22	5,96	20,3	4,09	7,13	
Pr	3,8	4,8	<3,0	13,4	2,07	0,63	0,89	0,50	<2	2,8	1,68	3,59	0,97	2,10	
Nd	15,4	15,1	5,0	39,9	8,6	2,60	3,65	2,04	2,6	8,4	6,03	12,2	6,39	7,95	
Sm	3,4	3,7	<1,0	5,6	1,45	0,51	0,55	0,31	0,46	1,3	2,54	4,17	2,09	2,73	
Eu	0,44	0,26	0,23	0,56	0,50	0,09	0,11	0,083	0,14	0,26	0,30	0,42	0,33	0,52	
Gd	2,15	1,7	1,0	1,5	1,10	0,28	0,37	0,20	0,73	1,3	0,58	1,59	0,27	0,77	
Tb	1,5	<0,5	0,23	<0,5	0,13	0,03	0,04	0,02	<0,5	<0,5	0,43	1,09	0,43	0,80	
Dy	1,5	<1,0	1,0	<1,0	0,66	0,18	0,21	0,11	1,3	1,2	0,76	1,50	0,33	0,60	
Ho	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,12	0,03	0,037	0,016	<0,5	<0,5	0,28	0,53	0,14	0,26	
Er	—	—	—	—	0,37	0,09	0,12	0,05	—	—	0,83	1,84	0,80	0,77	
Tm	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,05	0,01	0,014	0,004	<0,3	<0,3	0,14	0,35	0,09	0,16	
Yb	0,60	0,41	0,5	0,2	0,44	0,10	0,11	0,048	0,85	0,71	0,23	0,69	0,07	0,16	
Lu	<0,15	—	<0,15	<0,15	0,068	0,01	0,013	0,005	0,11	0,11	0,06	0,16	0,07	0,09	
Y	7,1	3,4	5,5	2,5	2,62	0,61	0,92	0,35	8,2	7,9	3,57	8,83	1,42	2,24	
ΣTR	80,99	94,57	30,86	246,86	47,84	14,44	20,07	11,47	28,89	57,78	31,32	68,56	20,04	29,73	
(La/Yb) _n	15,37	41,66	7,49	204,4	16,86	23,3	29,14	43,42	4,24	11,55	12,27	11,36	25,39	14,98	
Eu/Eu*	0,50	0,32	—	0,59	1,21	0,73	0,74	1,02	0,73	0,61	0,75	0,50	1,34	1,09	
Eu/Sm	0,13	0,07	—	0,10	0,34	0,18	0,20	0,27	0,86	0,20	0,12	0,10	0,16	0,19	
Rb/Sr	0,19	8,52	0,08	0,07	4,00	4,38	6,36	2,06	0,25	0,24	0,93	0,18	0,16	1,24	
TE ₁	1,05	1,0	1,33	1,33	0,90	0,89	0,91	0,67	—	1,08	0,88	1,0	0,68	1,0	
TE ₃	0,62	—	0,50	0,41	0,89	0,91	0,91	0,82	—	—	1,59	1,54	2,16	1,74	
TE ₄	0,38	—	0,35	0,36	0,93	—	0,97	—	—	—	0,80	0,88	0,32	0,58	
TE ₁₋₄	0,63	—	0,61	0,54	0,96	—	0,93	—	—	—	1,04	1,07	0,78	1,00	

Примечание. Рудные и редкие элементы определены в Геологическом институте СО РАН (г. Улан-Удэ) методом РФА (аналитик Б.Ж.Жалсараев), редкоземельные элементы – методом ISP-AES (аналитики Л.А.Левантуева, Т.И.Казанцева); пробы Бугдинского месторождения проанализированы ISP MS методом в Институте геохимии СО РАН (г. Иркутск); пробы месторождений: Шахтинское – 73, 78, 81, 84; Бугдинское – 447-4, 452, 448, 450-4; Жиренское – 186, 187, 291-2, 292-1; Давендинское – 284, 284-2; прочерк – нет данных; $Eu/Eu^* = Eu_N / [Sm_N \times Gd_N]^{1/2}$ [7].

нарушению формы нормированных соединений с разделением на четыре группы (тетрады): La-Nd, Sm-Gd, Gd-Ho и Er-Lu [10, 13]. Величина ТЭФ рассчитывается по отклонению концентраций середины тетрады относительно краевых значений.

$$TE_i = \sqrt{X_2/X_1^{2/3} X_4^{1/3} \times X_3/X_1^{1/3} X_4^{2/3}} [10, 13].$$

Тетрад-эффекты рассчитываются для первой, третьей и четвертой тетрад. Значения РЗЭ нормированы к хондриту. Суммарное их значение рассчитывается по формуле

$$TE_{1-4} = \sqrt[3]{TE_1 TE_3 TE_4} [10, 13].$$

ТЭФ принимаются значимыми, если $TE_1 > 1,1$ (М-тип), $TE_1 < 0,9$ (W-тип) [10]. Установлено, что появление ТЭФ в спектрах лантаноидов редкометалльных гранитов является следствием процессов фторидно-силикатной жидкостной несмесимости в магме [13]. Тетрад-эффект М-типа характерен для редкометалльных гранитоидных пород и связан с особенностями перераспределения РЗЭ между фторидными и силикатными расплавами, а также обогащенными F и Cl магматическими флюидами [10, 13]. Тетрад-эффекты W-типа в спектрах лантаноидов образуются при взаимодействии природных вод с гидроксидами железа и оксидами марганца [15, 16].

Анализ распределения РЗЭ Шахтаминского месторождения показывает, что молибденовые руды были образованы из значительной степени дифференцированных магматических очагов (Rb/Sr 0,07–8,52; Eu/Eu* 0,32–0,59), которые функционировали в верхней континентальной коре (Eu/Sm 0,07–0,13). Концентрации Σ РЗЭ в кварц-молибденовых жилах колеблются от 30,86 до 246,86 г/т. При этом они характеризуются разными концентрациями тяжелых РЗЭ $[(La/Yb)_n]$ от 7,49 до 204,4 [см. таблицу и рис. 2].

Распределение РЗЭ в кварц-молибденитовых жилах Бугдаинского месторождения указывает на то, что молибденитовые руды были образованы из двух в разной степени дифференцированных разноглубинных магматических источников. Для руд характерно наличие ТЭФ W-типа. Магматический источник, образованный в верхней континентальной коре (Eu/Sm 0,18–0,20), был более дифференцированным (Rb/Sr 4,38–6,36; Eu/Eu* 0,73–0,74). Второй магматический источник был менее дифференцированным и функционировал в нижней континентальной коре (Eu/Sm 0,27–0,34; Rb/Sr 2,06–4,00; Eu/Eu* 1,02–1,21) (см. таблицу и рис. 2).

Магматические очаги кварц-молибденитовых руд Жирекенского месторождения характеризуются близкими значениями отношений типоморфных элементов, указывающих на одинаковые условия их образования $[Eu/Eu^* 0,50–0,73; (La/Yb)_n 4,24–12,27]$. Они функци-

онировали как в верхней, так и нижней континентальной коре (Eu/Sm 0,10–0,86) (см. таблицу).

Анализ распределения РЗЭ Давендинского месторождения свидетельствует о том, что рудоносные магматические очаги были слабо дифференцированными (Rb/Sr 0,16–0,24; Eu/Eu* 1,09–1,34) и располагались в верхней континентальной коре (Eu/Sm 0,16–0,19) (см. таблицу и рис. 2).

Кварц-молибденитовые руды молибденовых месторождений Восточного Забайкалья характеризуются наличием тетрад-эффектов М- и W-типов. Это указывает на обогащенность рудоносных флюидов летучими компонентами.

В заключение отметим, что различные типы руд мезозойских молибденовых месторождений Восточного Забайкалья были образованы из разноглубинных и в различной степени дифференцированных магматических очагов. Наибольшей степенью дифференциации характеризовались магматические очаги кварц-молибденитовых руд Шахтаминского месторождения (Eu/Eu* 0,29–0,32), наименьшей степенью дифференциации отличались магматические очаги кварц-молибденитовых руд Давендинского месторождения (Eu/Eu* 1,09–1,34). Кварц-молибденитовые руды Бугдаинского месторождения образованы из двух разноглубинных и в различной степени дифференцированных магматических очагов. Наиболее глубинный недифференцированный очаг функционировал в нижней континентальной коре (Eu/Sm 0,27–0,34; Eu/Eu* 1,09–1,34). Второй более дифференцированный магматический очаг приурочен к верхней континентальной коре (Eu/Sm 0,18–0,20; Eu/Eu* 0,73–0,74). Магматические очаги кварц-молибденитовых жил Жирекенского месторождения характеризуются близкими значениями степени дифференциации и разными глубинами образования (Eu/Sm 0,10–0,86; Eu/Eu* 0,50–0,75). Во всех рассматриваемых молибденовых месторождениях отмечаются ТЭФ спектров лантаноидов М- и W-типов. При этом ТЭФ М-типа характерны для Шахтаминского месторождения, ТЭФ М-типа – для Бугдаинского, Жирекенского и Давендинского месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов Б.Н.* Особенности распределения редкоземельных элементов в породах и рудах Бугдаинского молибденового месторождения // *Успехи современного естествознания*. 2015. № 1. С. 1303–1307.
2. *Винокуров С.Ф.* Европийевые аномалии в рудных месторождениях и их геохимическое значение // *Доклады академии наук*. 1996. Т. 346. С. 792–795.
3. *Высокопродуктивные этапы базитового и гранитоидного магматизма Северной Азии, оценка их ресурсного потенциала, научное обоснование критериев прогноза и поисков крупных месторождений (Cu-Ni-Pt, Co, Au и редкие металлы)* / А.С.Борисенко, А.М.Спиридонов,

- А.Э.Изох и др. // Проблемы минерагении России. – М.: Изд-во ГЦ РАН, 2012. С. 237–252.
4. *Геодинамика* западной части Монголо-Охотского пояса и тектоническая позиция рудных проявлений золота в Забайкалье / Ю.А.Зорин, В.Г.Беличенко, И.Г.Рутштейн и др. // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 11. С. 104–112.
5. *Гордиенко И.В., Кузьмин М.И.* Геодинамика и металлогения Монголо-Забайкальского региона // Геология и геофизика. 1999. Т. 40. № 11. С. 1545–1562.
6. *Жирекенская* Мо-порфировая рудно-магматическая система (Восточное Забайкалье): U-Pb возраст, источники, геодинамическая обстановка / А.П.Берзина, А.Н.Берзина, В.О.Гимон и др. // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 3. С. 571–594.
7. *Интерпретация* геохимических данных. Учебное пособие / Под ред. Е.В.Склярова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001.
8. *Магматические* и металлогенические предшественники рудоносного порфирового комплекса в медно-молибденовых рудных узлах / В.И.Сотников, В.А.Пономарчук, А.П.Берзина, В.О.Гимон / Геология и геофизика. 2006. Т. 47. № 12. С. 1277–1285.
9. *Минералогия* и условия формирования руд золотоносного W-Мо-порфирового Бугдаинского месторождения (Восточное Забайкалье), Россия / В.А.Коваленкер, Г.Д.Кисилева, Т.Л.Крылова, О.В.Андреева // Геология рудных месторождений. 2011. Т. 53. № 3. С. 107–142.
10. *Перетяжко И.С., Савина Е.А.* Тетрад-эффекты гранитоидных пород – следствие процессов жидкостной несмешиваемости в богатых фтором силикатных расплавах // Доклады академии наук. 2010. Т. 433. № 4. С. 524–529.
11. *Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М.* Континентальная кора: ее состав и эволюция. – М.: Мир, 1988.
12. *Шахтаминская* Мо-порфировая рудно-магматическая система: возраст, источники, генетические особенности / А.П.Берзина, А.Н.Берзина, О.В.Гимон и др. // Геология и геофизика. 2013. Т. 54 (6). С. 764–786.
13. *Ясыгина Т.А., Рассказов С.В.* Редкоземельные элементы с тетрад-эффектом: проявление в палеозойских гранитоидах Окинской зоны Восточного Саяна // Геохимия. 2008. № 8. С. 877–889.
14. *Irber W.* The lanthanide tetrad effect and correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // *Geochim Cosmochim Acta*. 1999. Vol. 63. № (3/4). P. 489–508.
15. *Bau M., Koschinsky A.* Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare elements and yttrium between Fe oxide and Mn oxide in hydrogenetic ferromanganese crust // *Geochem. J.* 2009. Vol. 43. P. 37–47.
16. *REE portioning* between precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides / I.Kawabe, A.Ohta, S.Ishu et al. // *Geochem. J.* 1999. Vol. 33. P. 167–179.