

УДК 550.4:551.2; 550.4:551.3

ГЕОХИМИЯ РУД ВЛАДИМИРОВСКОГО КОБАЛЬТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГОРНОГО АЛТАЯ

Гусев А.И.

*Алтайский государственный гуманитарно-педагогический университет им. В.М. Шукшина,
Бийск, e-mail: anzerg@mail.ru*

В статье приведены данные по геохимии руд комплексного кобальт-никель-редкоземельного Владимирского месторождения Горного Алтая. Выделены три типа руд: скарновый с кобальтином, метасоматические карбонат-гранат-актинолитовый с кобальтином и карбонат-гранат-эпидот-актинолитовый с кобальтином и монацитом. В рудах помимо кобальта и никеля в повышенных количествах присутствуют редкие земли. Выявлен тетрадный эффект фракционирования (ТЭФ) РЗЭ W- и M- типов. Увеличение концентраций кобальта в рудах происходит с закономерным повышением величины ТЭФ РЗЭ M- типа, обусловленный активностью фтор-комплексов в гидротермальных растворах и увеличением кислотности среды.

Ключевые слова: скарны, метасоматиты, кобальтин, монацит, редкие земли, тетрадный эффект фракционирования РЗЭ

GEOCHEMISTRY OF ORES VLADIMIROVSKOE COBALT DEPOSIT OF MOUNTAIN ALTAI

Gusev A.I.

The Shukshin Altai State Humane-Pedagogical University, Biisk, e-mail: anzerg@mail.ru

Data on geochemistry of ores complex cobalt-nickel-rare earth elements Vladimirovskoe deposit of Mountain Altai lead in paper. Three types of ores: skarns with cobaltite, metasomatic carbonate-garnet-actinolite with cobaltite, and carbonate-garnet-epidote-actinolite with cobaltite and monazite. The rare earth elements present in ores besides of cobalt and nickel. The tetradic effect fractionation (TEF) REE W- and M- types discover. Increasing of concentrations cobalt in ores happen with regular increasing value TEF REE M- type, causing by active of fluor-complexes in hydrothermal solutions and enlargement of acidity of environment.

Keywords: skarns, metasomatic, cobaltite, monazite, rare earth elements, tetradic effect fractionation of REE

Геохимия – одна из ведущих геологических наук, пронизывающая все важнейшие проблемы геологии фундаментального и прикладного характера, которые касаются изучения закономерностей как рассеяния химических элементов, так и их концентраций в конкретных природных системах и особенно в месторождениях [1]. Геохимия руд эндогенных месторождений является важнейшей их характеристикой и позволяет воссоздать некоторые геохимические процессы и генетические стороны объектов. Теоретические основы рудной геохимии и новые аналитические данные полученные по рудам Владимирского месторождения позволяют использовать их для расшифровки генезиса оруденения и в поисковых целях при региональных металлогенических исследованиях [3]. *Актуальность исследования* и определяется необходимостью получения геохимической характеристики и геохимической модели Владимирского кобальтового месторождения. *Цель исследования* – на основе современного анализа рудных образований Владимирского месторождения получить геохимическую характеристику руд.

Результаты исследования и их обсуждение

Владимировское кобальтовое месторождение находится в верховьях левого притока р. Кумы. Локализуется оно в вулкано-

генных и вулканогенно-осадочных породах ергольской свиты на контакте с интрузиями габбро-диоритов одноимённого массива майорского комплекса.

На месторождении нами выделяются три главных типа руд: скарновый с кобальтином, метасоматический карбонат-гранат-эпидот-актинолитовый с кобальтином и монацитом и метасоматический карбонат-гранат-актинолитовый по песчаникам. Главную роль играют скарны, образованные в результате метасоматического замещения туфов вмещающей девонской толщи и в меньшей мере – самих диоритов. Среди скарнов выделяются амфибол-гранатовые и гранат-пироксеновые разновидности, которые в рудных зонах изменены последующими гидротермальными гистерогенными процессами в кварц-скаполит-амфибол-анкеритовые и другие породы сложного состава. Метасоматический тип руд образован по песчаникам. Наложенное кобальтовое оруденение имеет гнездово-вкрапленный и прожилковый характер. Величина вкрапленников от долей миллиметров до 2–3 см, мощность прожилков 0,5–0,7 см.

Нами обнаружены впервые для месторождения метасоматиты с кобальтовым оруденением и монацитом. Редкоземельный минерал образует вкрапленность размерами от 0,5 до 1,6 мм. И составляет от 1 до 2,5 % на массу.

Таблица 1

Химический состав руд Владимировского месторождения (оксиды в %, элементы – в г/т)

| | | | | | | |
|--------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| SiO ₂ | 37,1 | 37,7 | 35,7 | 34,4 | 34,9 | 38,1 |
| TiO ₂ | 0,82 | 0,61 | 0,65 | 0,7 | 0,6 | 0,5 |
| Al ₂ O ₃ | 12,0 | 8,64 | 8,5 | 9,6 | 9,3 | 8,55 |
| Fe ₂ O ₃ | 12,2 | 7,36 | 8,4 | 8,1 | 7,5 | 7,4 |
| FeO | 6,95 | 10,4 | 9,5 | 9,3 | 10,1 | 9,6 |
| MnO | 0,08 | 0,26 | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 0,3 |
| MgO | 11,8 | 1,87 | 2,8 | 3,1 | 3,5 | 2,0 |
| CaO | 7,33 | 21,1 | 20,6 | 21,6 | 21,4 | 20,6 |
| Na ₂ O | 4,36 | 0,86 | 1,3 | 1,5 | 1,7 | 0,8 |
| K ₂ O | 0,89 | 2,3 | 3,4 | 3,2 | 3,6 | 2,4 |
| P ₂ O ₅ | 0,05 | 0,12 | 0,76 | 0,8 | 0,9 | 0,5 |
| V | 46,9 | 95,0 | 55,6 | 65,7 | 65,3 | 48,7 |
| Cr | 61,3 | 57,1 | 76,9 | 97,8 | 98,5 | 55,4 |
| Co | 6600 | 903 | 9670 | 11260 | 11255 | 1056 |
| Ni | 1970 | 26,8 | 2350 | 2870 | 2850 | 38,7 |
| Cu | 625 | 17 | 1056 | 1245 | 1250 | 21,5 |
| Zn | 68,6 | 32,1 | 126 | 143 | 141 | 47,8 |
| Rb | 13,3 | 40,2 | 15,7 | 16,3 | 18,3 | 45,7 |
| Sr | 143 | 81,8 | 150 | 154 | 159 | 90,4 |
| Nb | 8,31 | 5,83 | 10,6 | 9,6 | 9,8 | 6,3 |
| Cs | 0,8 | 0,44 | 1,5 | 1,2 | 1,3 | 0,8 |
| Ba | 65,6 | 357 | 124 | 134 | 144 | 345 |
| Pb | 11,4 | 4,3 | 135 | 187 | 184 | 8,8 |
| Th | 1,19 | 3,77 | 2,3 | 3,2 | 3,4 | 4,0 |
| La | 2,63 | 169 | 2,76 | 3,1 | 3,4 | 150,6 |
| Ce | 5,93 | 224 | 17,0 | 33,2 | 35,2 | 305,1 |
| Pr | 1,06 | 21,5 | 1,2 | 2,5 | 2,1 | 20,5 |
| Nd | 5,36 | 67,5 | 10,4 | 26,8 | 25,4 | 35,7 |
| Sm | 1,42 | 7,72 | 2,2 | 6,5 | 6,2 | 7,5 |
| Eu | 0,14 | 1,88 | 0,4 | 1,0 | 1,1 | 1,3 |
| Gd | 1,31 | 9,49 | 5,6 | 6,9 | 8,9 | 9,5 |
| Tb | 0,26 | 0,92 | 4,3 | 8,7 | 6,7 | 0,95 |
| Dy | 1,98 | 4,82 | 3,6 | 4,5 | 5,2 | 4,9 |
| Ho | 0,47 | 0,85 | 1,03 | 1,1 | 1,5 | 0,83 |
| Er | 1,39 | 2,5 | 2,2 | 2,1 | 2,0 | 2,4 |
| Tm | 0,28 | 0,32 | 0,4 | 0,55 | 0,58 | 0,4 |
| Yb | 1,67 | 2,2 | 2,1 | 3,2 | 3,6 | 2,3 |
| Lu | 0,21 | 0,32 | 0,25 | 0,3 | 0,32 | 0,33 |
| Y | 12,1 | 24,1 | 18,5 | 20,7 | 21,4 | 25,1 |
| Ga | 7,81 | 15,8 | 10,6 | 12,3 | 12,9 | 16,0 |
| Zr | 95,6 | 88,7 | 105 | 123 | 125 | 90,7 |
| Sc | 1,63 | 8,71 | 12,6 | 17,9 | 18,2 | 9,5 |
| Hf | 2,34 | 2,42 | 3,4 | 4,1 | 4,6 | 2,6 |
| Ta | 0,36 | 0,4 | 0,43 | 0,5 | 0,7 | 0,5 |
| Mo | 2620 | 3,53 | 1957 | 1870 | 1750 | 4,1 |
| Sb | 8,83 | 2,31 | 104,6 | 112 | 110 | 2,5 |
| Sn | 0,9 | 2,12 | 3,4 | 3,3 | 3,9 | 2,2 |
| Be | 1,99 | 1,0 | 2,6 | 2,9 | 3,5 | 1,2 |
| W | 1,13 | 8,16 | 4,5 | 4,1 | 6,1 | 8,3 |
| U | 9,59 | 12,1 | 12,7 | 13,1 | 12,0 | 11,9 |
| Li | 16,6 | 15,9 | 16,7 | 17,2 | 16,2 | 16,1 |
| Ge | 0,68 | 2,47 | 5,7 | 6,3 | 6,8 | 2,6 |
| Ag | 0,098 | 0,031 | 2,8 | 3,2 | 3,9 | 0,04 |
| Bi | 2,72 | 0,25 | 10,6 | 15,7 | 17,2 | 0,3 |
| ∑TR | 36,21 | 537,12 | 71,94 | 88,9 | 123,6 | 567,4 |
| (La/Yb) _N | 1,04 | 50,6 | 0,87 | 0,64 | 0,62 | 43,2 |
| Eu Eu* | 0,31 | 0,68 | 0,34 | 0,46 | 0,45 | 0,48 |
| TE _{1,3} | 0,96 | 0,86 | 1,49 | 1,82 | 1,54 | 1,19 |

Примечание. Анализы выполнены в Лаборатории ОИГиМ СО РАН (г. Новосибирск) методом ICP-MS и в Лаборатории ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург). ∑TR – сумма редкоземельных элементов. TE_{1,3} – тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов, как среднее между первой и третьей тетрадами по [13]. Eu* = (Sm_N+Gd_N)/2. Значения РЗЭ нормированы по хондриту по [12]. 1 – карбонат-гранат-актинолитовые метасоматиты с кобальтином; 2, 6 – карбонат-гранат-эпидот-актинолитовый метасоматит с кобальтином и монацитом; 3, 5 – гранат-пироксеновые скарны с кобальтином.

Химический состав руд месторождения показан в табл. 1.

Руды относятся к низко-титанистым, низко-глинозёмистым и высоко-железистым. Следует отметить, что помимо кобальта, руды месторождения характеризуются повышенными концентрациями (г/т) никеля (от 26,8 до 2870), меди (от 17 до 1250), молибдена (от 3,53 до 2620). А в метасоматитах с монацитом сумма редких земель достигает 567 г/т. Отношения (La/Yb)_N в рудах весьма разнообразны. Они понижены в скарнах и карбонат-гранат-актинолитовых метасоматитах (вариации составляют от 0,62 до 1,04) и весьма высоки для карбонат-гранат-эпидот-актинолитовых метасоматитов с ко-

бальтином и монацитом, варьирующим от 43,2 до 50,6, что указывает на сильно дифференцированный тип распределения РЗЭ в последних. Соотношение Eu|Eu* в рудах колеблется от 0,34 до 0,68, намного отличающиеся от таковых в хондритах в сторону низких значений.

В рудах проявлен тетрадный эффект фракционирования (ТЭФ) РЗЭ двух типов: W- и M- типа. При этом значимые величины ТЭФ РЗЭ M- типа проявлены только в скарнах и карбонат-гранат-актинолитовые метасоматиты с кобальтином (вариации от 1,49 до 1,82). В карбонат-гранат-эпидот-актинолитовых метасоматитах с кобальтином и монацитом проявлены оба типа ТЭФ РЗЭ: M- типа (значение 1,19) и W- типа (значения

менее 0,9 и составляют 0,86). Такие значения ТЭФ РЗЭ свидетельствуют о меняющихся особенностях насыщения летучими компонентами, такими как фтор, углекислота, вода и другие.

Новые данные, полученные нами в этом исследовании руд Владимирского месторождения показывают, что месторождение следует относить к комплексным объектам, в которых помимо кобальта и никеля присутствуют редкие земли, овеществленные в редкоземельном минерале – монаците. Это значительно увеличивает ценность месторождения, так как редкие земли в настоящее время востребованы в отраслях высоких технологий. В этом плане руды Вла-

димировского месторождения аналогичны рудам комплексных объектов Каракульскому [6], Уландрыкскому [10], Кумирскому [8] по содержаниям редкоземельных элементов и другим.

Особенности руд месторождений чаще всего характеризуются не только конкретными содержаниями, но и соотношениями различных элементов. Такие соотношения элементов в рудах и соотношения в хондритах показаны в табл. 2. Новый тип руд, выявленный нами, – метасоматиты с кобальтином и монацитом, отличаются от остальных типов повышенными отношениями La/Ta, La/Nb и пониженными отношениями Sr/Y и Sr/Eu.

Таблица 2

Отношения элементов и значения тетрадного эффекта фракционирования (ТЭФ) РЗЭ в рудах Владимирского месторождения

| Отношения элементов и значения ТЭФ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Отношения в хондритах |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|
| Y/No | 25,7 | 28,3 | 17,9 | 18,8 | 14,3 | 30,2 | 29,0 |
| Zr/Hf | 40,8 | 36,7 | 30,9 | 30,0 | 27,2 | 34,9 | 36,0 |
| La/Nb | 0,31 | 29,0 | 0,26 | 0,32 | 0,35 | 23,9 | 30,75 |
| La/Ta | 7,3 | 422 | 6,4 | 6,2 | 4,8 | 23,2 | 17,57 |
| Sr/Eu | 1021 | 43,5 | 375 | 154 | 144 | 69,5 | 100,5 |
| Eu/Eu* | 0,31 | 0,68 | 0,34 | 0,46 | 0,45 | 0,48 | 1,0 |
| Sr/Y | 11,8 | 3,4 | 8,1 | 7,4 | 7,4 | 3,6 | 4,62 |
| TE _{1,3} | 0,96 | 0,86 | 1,49 | 1,82 | 1,54 | 1,19 | - |

Примечание. TE_{1,3} – тетрадный эффект фракционирования РЗЭ (среднее между первой и третьей тетрадами) по В. Ирбер [13]; Eu* = (Sm_N + Gd_N)/2. Значения в хондритах приняты по [12]. 1 – карбонат-гранат-актинолитовые метасоматиты с кобальтином; 2, 6 – карбонат-гранат-эпидот-актинолитовый метасоматит с кобальтином и монацитом; 3, 5 – гранат-пироксеновые скарны с кобальтином.

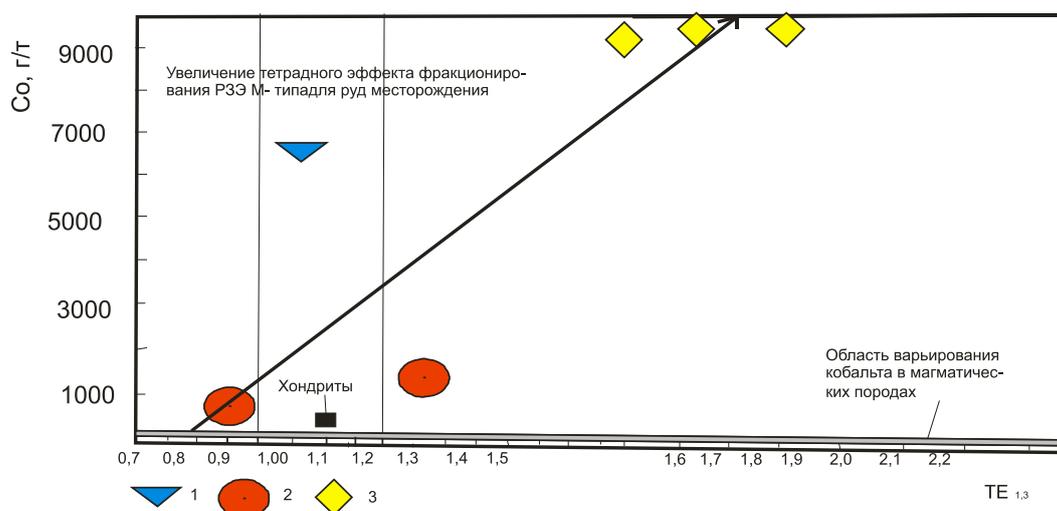


Рис. 1. Диаграмма Co – TE_{1,3} для руд Владимирского кобальтового месторождения (составлена автором)

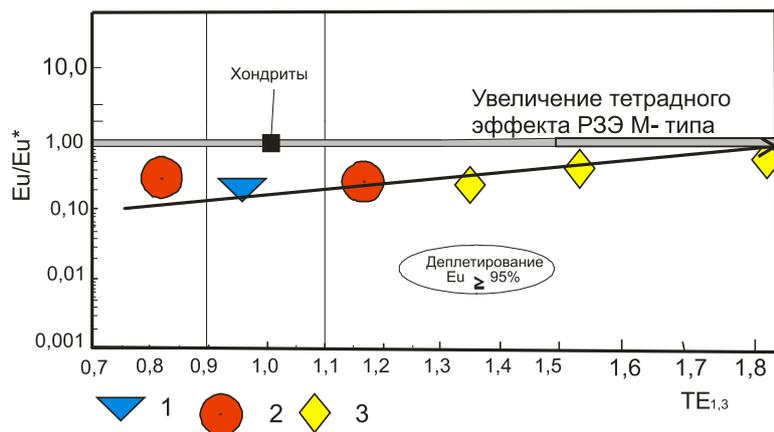


Рис. 2. Диаграмма $Eu/Eu^* - TE_{1,3}$ для руд Владимирского кобальтового месторождения

На диаграмме соотношений содержаний кобальта в рудах и величины тетрадного эффекта фракционирования (ТЭФ) РЗЭ отчётливо видно, что с увеличением значений ТЭФ РЗЭ М- типа происходит и повышение концентраций Со в рудах (рис. 1).

Серым показана область варьирования содержаний кобальта в магматических породах по [Виноградову]. Среднее содержание кобальта в хондритах по [14]. Типы руд Владимирского месторождения: 1 – карбонат-гранат-актинолитовые метасоматиты с кобальтином; 2 – карбонат-гранат-эпидот-актинолитовый метасоматит с кобальтином и монацитом; 3 – гранат-пироксеновые скарны с кобальтином.

Известно, что проявление ТЭФ РЗЭ М- типа обусловлено активностью фторидных комплексов в растворах [5]. Следовательно, увеличение концентраций кобальта в рудах коррелируется с содержанием фтора в рудных гидротермальных растворах.

Физико-химическую обстановку формирования руд и проявления ТЭФ РЗЭ возможно определить путём проведения анализа соотношений Eu/Eu^* и $TE_{1,3}$, как это было сделано для месторождений Кызыл-Тау в Монголии [4] и Кумирского месторождения в Горном Алтае [9]. На диаграмме $Eu/Eu^* - TE_{1,3}$ тренд увеличения значений ТЭФ РЗЭ М- типа происходит со слабым увеличением наклона Eu/Eu^* к хондритовым значениям (рис. 2).

Сравнение величин отношений Eu/Eu^* для приведенных данных показывает, что чем выше указанное отношение, тем выше кислотность среды, согласно рядам кислотности-щёлочности А.А. Маракушева [11] для ряда элементов Sm, Gd, Eu в водно-сероводородных растворах при стандартных условиях. Следовательно, тренд изменения

соотношений Eu/Eu^* и $TE_{1,3}$ а также и концентраций кобальта для руд Владимирского месторождения связан с повышением кислотности среды кристаллизации.

Обнаружение редкоземельного оруденения в составе кобальтовых месторождений Горного Алтая Владимирского, Каракульского, Карагемского [7] позволяет предположить, что руды с редкими землями могут присутствовать и на месторождении Ховуаксы в Туве, расположенном на продолжении общих тектонических структур к востоку.

Выводы

1. Геохимия руд Владимирского кобальтового месторождения показывает, что они должны рассматриваться как комплексные – кобальт-никель-редкоземельные.
2. Тренд увеличение концентраций кобальта в рудах коррелируется с повышением ТЭФ РЗЭ М- типа.
3. Увеличение концентраций кобальта в рудах проходило в условиях повышения кислотности среды и при участии фтор-комплексов, переносивших металлы в гидротермальных растворах.
4. Предполагается обнаружение редкоземельного оруденения и на месторождении Ховуаксы в Туве.

Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект 593 «Исследование закономерностей размещения и генезиса скандиевого и кобальтового оруденения».

Список литературы

1. Бадалов С.Т. Геохимические основы металлогенетических исследований / Геохимические критерии прогнозной оценки оруденения. – Новосибирск: Изд-во «Наука», Сиб. Отд-ние, 1990. – С. 4–9.

2. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–572.
3. Геохимия рудообразующих систем и металлогенический анализ. – Новосибирск: Изд-во «Наука», Сиб. Отд-ние, 1989. – 218 с.
4. Гусев А.И. Некоторые аспекты геохимии минералов TR-вольфрамового месторождения Кузыл-Тау (Западная Монголия) // Успехи современного естествознания, 2015. – № 1 (Ч. 2). – С. 209–215.
5. Гусев А.И., Гусев А.А. Тетрадный эффект фракционирования редкоземельных элементов и его использование в решении проблем петрологии гранитоидов // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 5. – С. 45–49.
6. Гусев А.И., Гусев Н.И. Полихронное комплексное Cu-Bi-Co-Ni-W месторождение Каракуль Горного Алтая // Руды и металлы. – 2012. – № 1. – С. 33–41.
7. Гусев А.И., Гусев Н.И. Новые данные по минеральному составу кобальтового оруденения Горного Алтая // Геология и минеральные ресурсы Сибири. – 2012. – № 4. – С. 74–78.
8. Гусев А.И., Гусев Н.И. Петрология и геохимия субвулканических тел Кумирского месторождения Горного Алтая // Геология и минеральные ресурсы Сибири. – 2013. – № 1. – С. 64–70.
9. Гусев А.И., Гусев Н.И. Некоторые аспекты геохимии минералов Кумирского скандий-уран-редкоземельного месторождения Горного Алтая // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 12. – С. 560–566.
10. Гусев Н.И., Гусев А.И., Крупчатников В.И., Пономарёв В.Л. Предварительные данные по редкоземельному оруденению Уландрыкского рудного узла // Природные ресурсы Горного Алтая: геология, геофизика, экология, минеральные, водные и лесные ресурсы Алтая. Горно-Алтайск, 2008. – № 1. – С. 5–9.
11. Маракушев А.А. Термодинамические факторы образования рудной зональности скрытого оруденения на основе зональности гидротермальных месторождений. – М. – Наука. – 1976. – С. 36–51.
12. Anders E., Greevesse N. Abundances of the elements: meteoric and solar // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – V. 53. – P. 197–214.
13. Irber W. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1999. – V. 63. – № 3/4. – P. 489–508.
14. Wasson J.T., Kallemeyn G.W. Composition of chondrites // Phil. Trans. R. Soc. Lond, 1988. – V. 201. – P. 535–544.