

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В КАССИТЕРИТАХ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА

Н. В. Гореликова, С. А. Горбачева, С. А. Ермакова

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН, ngor@igem.ru*

Касситерит – главный оловосодержащий минерал различных по генезису оловорудных месторождений, распространенных в разных регионах мира. Он обычно ассоциирует с кварцем, вольфрамитом, шеелитом, турмалином и арсенопиритом. Касситерит образуется в широком диапазоне физико-химических условий, начиная от магматической стадии и кончая гидротермальной. В ряде месторождений касситерит может выделяться из магматического расплава и является в гранитах аксессуарным минералом, а также образуется в пегматитовую стадию. Эта полигенность отражается в типоморфных свойствах минерала, которые меняются в зависимости от генетического типа месторождения. Наиболее ценными с промышленной точки зрения являются месторождения гидротермального типа.

Впервые редкоземельные элементы (РЗЭ) в касситерите (2 анализа) определены в касситерит-кварцевых жилах месторождения Юнлонг (Китай) [Shao-Yong Jang et al., 2004]. Нами изучено распределение лантаноидов в касситеритах оловорудных и олововольфрамовых месторождений Дальнего Востока – в рудах м-ия Солнечное и Чалбинское в Комсомольском районе Хабаровского края, в зонах Фельзитовая, Двойная и Южная м-ия Арсеньевское, грейзенах м-ия Тигриное в Приморье, Участка Высокого в Баджальском районе и редкометального м-ия Обещающее, Карадубского рудного поля Хабаровского края. Месторождение Солнечное представлено турмалиновым типом касситерит-силикатной формации. Проанализированы пробы касситерита из руд раннего молибденового и продуктивного оловорудного этапов. Месторождение Арсеньевское в Приморье относится к хлоритовому типу касситерит-силикатной формации, и жилы сложены касситерит-кварц-хлоритовыми рудами. Месторождение Тигриное генетически связано с риолит (онгонит)-лейкогранитной (литий-фтористый тип) магматической ассоциацией и сложено редкометальными кварц-топаз-сидерофиллитовыми грейзенами с касситеритом и вольфрамитом. Руды участка Высокого в Баджальском рудном районе представлены также кварц-топаз-сидерофиллитовыми грейзенами с касситеритом и вольфрамитом. На месторождении Обещающее развиты редкометальные грейзены с касситеритом и вольфрамитом.

В настоящее время единственным высокочувствительным методом, который позволяет определять все редкоземельные элементы, является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Данный метод успешно применяется в нашей лаборатории.

Большинство литературных источников указывают на то, что касситерит можно разложить, исключительно применяя сплавление. Это – классический подход к анализу касситерита, проверенный поколениями химиков. Однако метод масс-спектрометрии имеет существенные ограничения, касающиеся общего содержания солей в анализируемой пробе (не более 0.1 %), поэтому сплавление как вариант вскрытия материала пробы, было опробовано нами лишь для до-плавления неразложившегося остатка.

В результате кропотливой исследовательской работы был найден вариант комплексной пробоподготовки, а именно, сочетание микроволнового разложения и минисплавления, благодаря которому удалось добиться положительного результата.

Для анализа РЗЭ под бинокулярным микроскопом были отобраны чистые навески касситерита (12 проб) и отделены посторонние минералы.

Нами разработана следующая методика разложения касситерита. Навеску тщательно растертого материала обрабатывали смесью кислот – азотной и фтористоводородной, далее помещали в микроволновую установку, где по заданной программе, т.е. при определенных параметрах температуры и давления, происходило разложение анализируемого вещества. Процесс предварительного кислотного вскрытия проводили в течение суток. Затем полученный раствор с небольшим осадком обрабатывали смесью фтористоводородной и борной кислот. Не растворившуюся часть отфильтровывали, фильтр с осадком сжигали в муфельной печи и далее оставшийся незначительный осадок спекали с перекисью натрия. Дальнейшее исследование не растворившегося остатка показало присутствие следовых количеств лантана в растворе, полученном после процедуры спекания. Высушенную основную часть пробы растворяли в азотной кислоте с добавлением родия в качестве внутреннего стандарта. Полученные растворы анализировались методом ICP-MS на плазменном спектрометре X Series Thermo Scientific. Определение содержаний редкоземельных элементов включало построение градуировочных графиков на основе серий растворов сравнения. Затем рассчитывали концентрации редкоземельных элементов в образцах с поправками по внутреннему стандарту на дрейф и матричные эффекты. Правильность применяемой методики контролировалась по стандартному образцу Геологической службы США – BCR. Аналитическая точность определения РЗЭ не менее 5 %.

Проанализированные касситериты имеют различный уровень содержания РЗЭ – от 0.196 ppm до 92.68 ppm. Максимальным содержанием лантаноидов характеризуются касситериты зоны Молибденовой месторождения Солнечное и зоны Фельзитовой месторождения Арсеньевское. Самые низкие концентрации лантаноидов отмечены в касситеритах из грейзенов участка Высокого и касситерите зоны Двойной месторождения Арсеньевское. Хондрит – нормализованные спектры касситеритов (рис. 1) показывают различное соотношение легких и тяжелых лантаноидов в различных пробах касситерита,

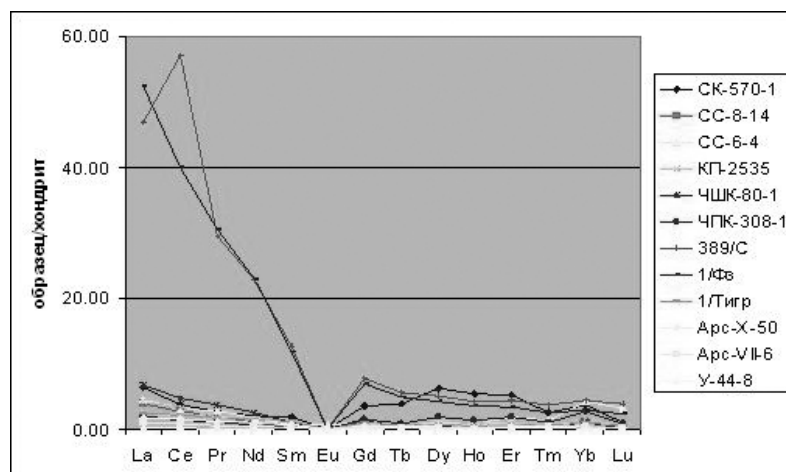


Рис. 1. Хондрит – нормализованные спектры касситеритов из оловорудных месторождений Дальнего Востока.

Условные обозначения. М-ие Солнечное, зона Главная: СК-570-1 – касситерит-кварцевая жила, гор. 570 м; СС-8-14 – кварцевые прожилки с касситеритом в турмалинитах, скв. 8, 180 м; СС-6-4 – прожилки с касситеритом и пирротинном, скв. 6, 280 м; зона Молибденовая: 389/С – кварц-полевошпат-турмалиновые метасоматиты с касситеритом, 300 м; м-ие Чалбинское: ЧШК-80-1 – касситерит-кварцевая жила; ЧПК-308-1 – касситерит-кварцевая жила; м-ие Арсеньевское: 1/Фз – касситерит-кварц-слюдистая руда, зона Фельзитовая; Арс-Х-50 – касситерит-кварц-хлоритовая руда, зона Двойная; Арс-VII-6 – касситерит-хлорит-кварцевая жила, зона Южная; 1/Тигр – кварц-топаз-флюоритовый грейзен, м-ие Тигриное, залежь Тигренок; У-44-8 – касситерит-кварц-сидерофиллитовый грейзен, уч. Высокий, Баджал; КП-2535 – касситерит в поздних прожилках в грейзене, Хингано-Олонойский район, м-ие Обещающее, зона Ближняя.

причем касситериты с высоким общим содержанием РЗЭ обнаруживают преобладание легких лантаноидов, в то время как в остальных концентрация легких РЗЭ сопоставима со средними и тяжелыми лантаноидами. В некоторых пробах отмечаются повышенные содержания средних и тяжелых лантаноидов – Gd, Dy, Er, Yb. В большинстве спектров касситеритов средние и тяжелые лантаноиды характеризуются некогерентностью и имеют аномальные значения по сравнению с соседними лантаноидами.

На основании полученных результатов можно охарактеризовать основные факторы, влияющие на распределение лантаноидов при кристаллизации касситерита. Самый высокий уровень содержания РЗЭ отмечен в касситеритах из зоны Молибденовой и Фельзитовой, что объясняется высокой температурой их кристаллизации, составляющей, по данным термобарогеохими, 420–380 °С [Бортников и др., 2008]. В касситеритах, температура кристаллизации которых составляет 320–280 °С, общая концентрация лантаноидов значительно снижается. Самые низкие содержания РЗЭ в касситерите характерны для кварц-сидерофиллитовых грейзенов, формирующихся в кислой среде, т.к. кислая среда является неблагоприятной для концентрации РЗЭ. В щелочной среде концентрация лантаноидов повышается, что проявляется в составе касситерита, кристаллизующегося совместно с пирротинном. Факторы, контролирующие поведение РЗЭ в касситеритах, соответствуют выявленным ранее факторам для турмалинов различных минеральных ассоциаций [Бортников и др., 2008].

Литература

Анализ минерального сырья // Под ред. Ю. П. Кашкевича и Ю. В. Марчевского. Л., 1956. С. 546.

Бортников Н. С., Гореликова Н. В., Коростелев П. Г. и др. Редкоземельные элементы в турмалине и хлорите оловоносных ассоциаций: факторы, контролирующие фракционирование РЗЭ в гидротермальных системах // Геол. рудн. мест. Т. 51. № 6. 2008. С. 507–525.

Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. М.: Изд-во «Мир», 1973. С. 34, 411.

Шульцег З., Повондра П., Долежал Я. Методы разложения в неорганическом анализе. М.: Изд-во «Мир», 1986. С. 108, 133.

Shao-Yong Jang, Ji-Min Yu, & Jian-Jun Lu. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: evolution and ore genesis. Chem. Geology, 2004. V. 209. P. 193–213.