

УДК 553.21/.24/550.42/553.061

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЕЕЛИТА ИЗ СКАРНОВОГО Au-Bi-Cu-W МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОСТОК-2 (ПРИМОРСКИЙ КРАЙ)¹

© 2025 г. А. Е. Кешиков^а, *, П. А. Неволько^а, Д. В. Бондарчук^б

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бООО «Норникель Технические сервисы»,
Гражданский проспект, 11а, Санкт-Петербург, 195220 Россия

*E-mail: keshikovae@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 17.11.2023 г.

После доработки 06.06.2024 г.

Принята к публикации 11.06.2024 г.

Шеелит (CaWO_4) является главным рудным минералом скарнового месторождения Восток-2, расположенного в Приморском крае и приуроченного к центральному разлому Сихотэ-Алинь. На основании минерального состава и геохимических характеристик руд выделено два доминирующих типа руд: скарновые и кварцево-жильные. В работе приведены результаты комплексного (минераграфия, катодолюминесцентный метод, рентгеноспектральный микроанализ, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором) изучения шеелита. Такие параметры для шеелита, как внутреннее строение и характер свечения в катодном луче, и УФ-свете, содержание примесей и микропримесей, величина Eu/Eu^* , форма РЗЭ-спектров являются ключевыми индикаторами условий минералообразования. Эти признаки позволили выявить различные механизмы вхождения РЗЭ в состав шеелита из скарновых руд и кварцевых жил ($3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{РЗЭ}^{3+} + \square$ и $\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{РЗЭ}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$ соответственно, где \square – вакансии в позиции Са). Выделено три типа шеелита на основании специфики распределения РЗЭ, установлены их временные отношения. Так как шеелит наследует редкоземельные элементы из минералообразующей среды, показан процесс эволюции рудообразующего флюида, пульсационный характер поступления вещества и его единый источник, а для месторождения в целом доказаны восстановительные условия минералообразования.

Ключевые слова: Восток-2, Приморский край, скарны, шеелит, типоморфизм, РЗЭ, минерал-индикатор, геохимия

DOI: 10.31857/S0016777025010026, EDN: vdfeyb

ВВЕДЕНИЕ

Шеелит (CaWO_4) является весьма распространенным минералом. Он установлен как акцессорный и главный минерал в рудах месторождений различных генетических типов: грейзеновых, скарновых, метаморфогенных, порфириковых, плутоногенных золоторудных и др. Шеелит обладает химической и физической устойчивостью, а также содержит микропримеси в достаточном для современных аналитических методов количествах. Многочисленные исследования шеелита из месторождений различных генетических типов показывают, что содержание

и распределение примесных компонентов в шеелите напрямую зависит от условий минералообразующей среды (Brugger et al., 2008; Poulin et al., 2018; Song et al., 2014; и др.). Наиболее типичными изоморфными примесями для шеелита являются Мо, который замещает в структуре минерала W, а также Sr и РЗЭ (редкоземельные элементы), которые замещают Са в кристаллической решетке (Ghaderi et al., 1999; Sun et al., 2019). Помимо перечисленных элементов, в шеелите также повсеместно устанавливаются значимые концентрации изоморфных примесей Mn, Y, Nb, Ta, Na, U. В настоящее время разработан широкий инструментарий для изучения шеелита

¹ Электронная версия содержит дополнительные материалы, доступные по ссылке: <https://doi.org/10.31857/S0016777025010016>

и выведены основные закономерности распределения элементов-примесей в зависимости от условий образования. Так как шеелит люминесцирует в катодном луче, имеется возможность изучения его внутреннего строения (Chen et al., 2013; Gotze et al., 2013); характер распределения и содержания РЗЭ в минерале позволяет оценить условия и изменения в процессах минералообразования (Sun, Chen, 2017); такие примесные элементы, как Eu и Mo, являются индикаторами окислительно-восстановительных условий (Ghaderi et al., 1999; Sun, Chen, 2017; Poulin et al., 2018; и др.). Высокая распространенность шеелита совместно с его свойствами минерала-индикатора дает возможность оценки условий минералообразования для большого количества рудных объектов (Brugger et al., 2000, Macrae et al., 2009, Poulin et al., 2016; Poulin et al., 2018; Sun and Chen, 2017; и др.).

Комплексное Au-Bi-Cu-W скарновое месторождение Восток-2 является одним из крупнейших месторождений вольфрама на Дальнем Востоке и в России в целом (Soloviev et al., 2017₁). Содержание WO_3 в Главном рудном теле колеблется от 0.01 до 45% и в среднем составляет 1.84%. Содержания попутных компонентов: Cu — 0.4–0.7%, Au — 0.2–6.6 г/т; Ag — 5.6–18.3 г/т. Исходные запасы WO_3 до начала отработки месторождения составляли порядка 200 тыс. тонн. По состоянию на 1 января 2022 г. Государственным балансом РФ учитываются запасы (C1 + C2) в количестве: WO_3 — 14.5 тыс. тонн, Au — 0.9 тонн, Ag — 27.2 тонны, Cu — 7.3 тыс. тонн. В рудах месторождения в значимом количестве присутствует шеелит; значительная его часть приурочена к рудоносным скарнам, в кварцевых жилах с сульфидами он распространен подчиненно. За длительную историю изучения месторождения Восток-2 (Апельцин и др., 1983; Соловьев, 2008; Соловьев, Кривошеков, 2011; Степанов, 1977; Руб и др., 1982; Ханчук, 2000) многие аспекты его вещественного состава и генезиса были изучены на высоком уровне, однако вопросы типохимизма шеелита исследованы не в полной мере.

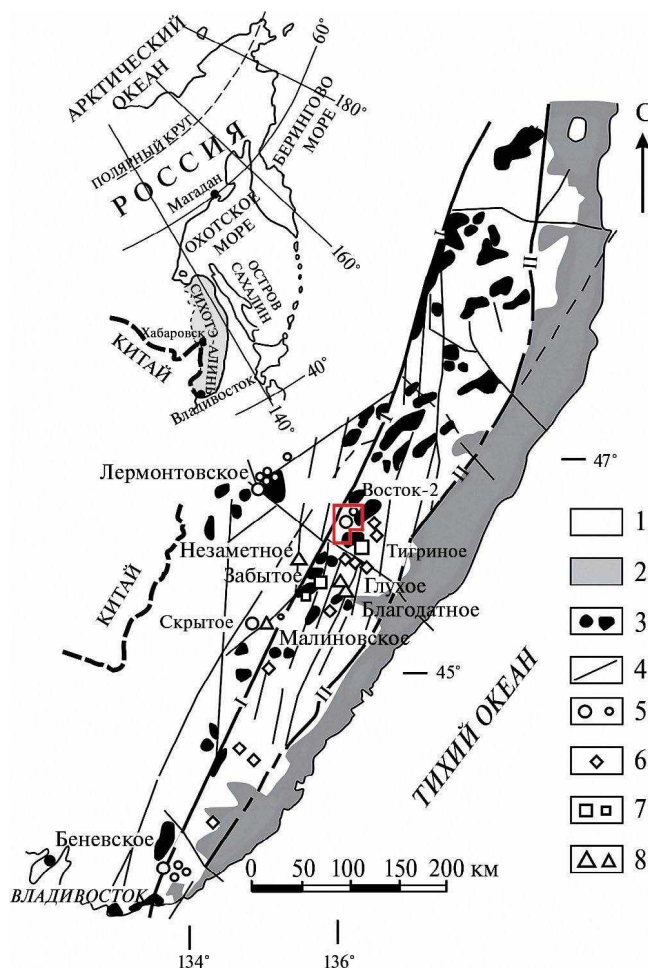
В работе обсуждаются результаты детального исследования шеелита месторождения Восток-2 современными высокоточными методами: внутреннее строение минерала, характер распределения и уровни концентрирования микропримесных элементов, а также приводятся общие минералого-геохимические характеристики руд.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ И СТРОЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОСТОК-2

W-Cu-Bi-Au-месторождение скарнового типа Восток-2 находится в северной части Приморского края (фиг. 1), входит в состав Арминского рудного района. Рудный район включает в себя многочисленные месторождения и рудопрооявления, специализирующиеся на полиметаллической олововольфрамовой минерализации (Гвоздев, 2007; Степанов, 1977; Руб и др., 1982; Ханчук, 2000).

Вольфрамовое оруденение региона локализуется вдоль крупного тектонического нарушения — центрального тектонического шва Сихотэ-Алинь. Месторождения (Восток-2, Лермонтовское, Скрытое, Тигриное, Забытое и др.) располагаются в центральной части мезозойской Сихотэ-Алинской орогенной системы. Период основного коллизионного процесса сопровождался интенсивным складкообразованием и внедрением преимущественно гранитных интрузий на ранних, поздних и пост-коллизионных этапах (Соловьев, 2008). Блок вмещающих оруденение пород сложен верхнеюрскими-раннемеловыми карбонатно-вулканогенно-терригенными осадочными комплексами, в том числе турбидитами, микститами и олистостромами. Общая мощность вмещающих толщ может достигать 15000 м (Ханчук и др., 1997; Ханчук, 2000; Soloviev et al., 2017₁, 2017₂; Soloviev and Kryazhev, 2017).

В рудном районе месторождения Восток-2 исследователи выделяют два магматических комплекса: раннеорогенный раннемеловой, с которым связывают полиметалльно-вольфрамовое оруденение (в том числе, Восток-2); среднеорогенный ранне-позднемеловой, к которому приурочено олово-вольфрамовое оруденение (Soloviev et al., 2017₁). К ранне-позднемеловому комплексу относятся Бисерский и Каялинский гранитные массивы, а к раннемеловому комплексу относятся Дальненский массив и система сопряженных штоков (фиг. 2). Непосредственно месторождение Восток-2 расположено на контакте гранодиоритового штока (шок “Центральный”) раннемелового комплекса и вмещающих пород, вблизи скрытого разлома северо-восточного простирания (Руб и др., 1982; Степанов, 1977; Хетчиков и др., 1999; и др.). Возраст Дальненского массива, установленный Rb-Sr методом, составляет 128 ± 16 млн



Фиг. 1. Географическое положение месторождения Восток-2 (по Ханчук и др., 1997; Soloviev et al., 2017). 1 – палеозойские и мезозойские аккрецированные террейны; 2 – мел-палеогеновый Восточный Сихотэ-Алинский вулканический пояс; 3 – ранне-позднемиловые гранитные интрузии; 4 – разломы (I – центральный Сихотэ-Алинский; II – Восточный Сихотэ-Алинский); 5 – месторождения и рудопроявления вольфрама; 6 – олово-вольфрамовые рудопроявления; 7 – редкометальные олово-вольфрамовые месторождения и рудопроявления; 8 – месторождения и рудопроявления золота.

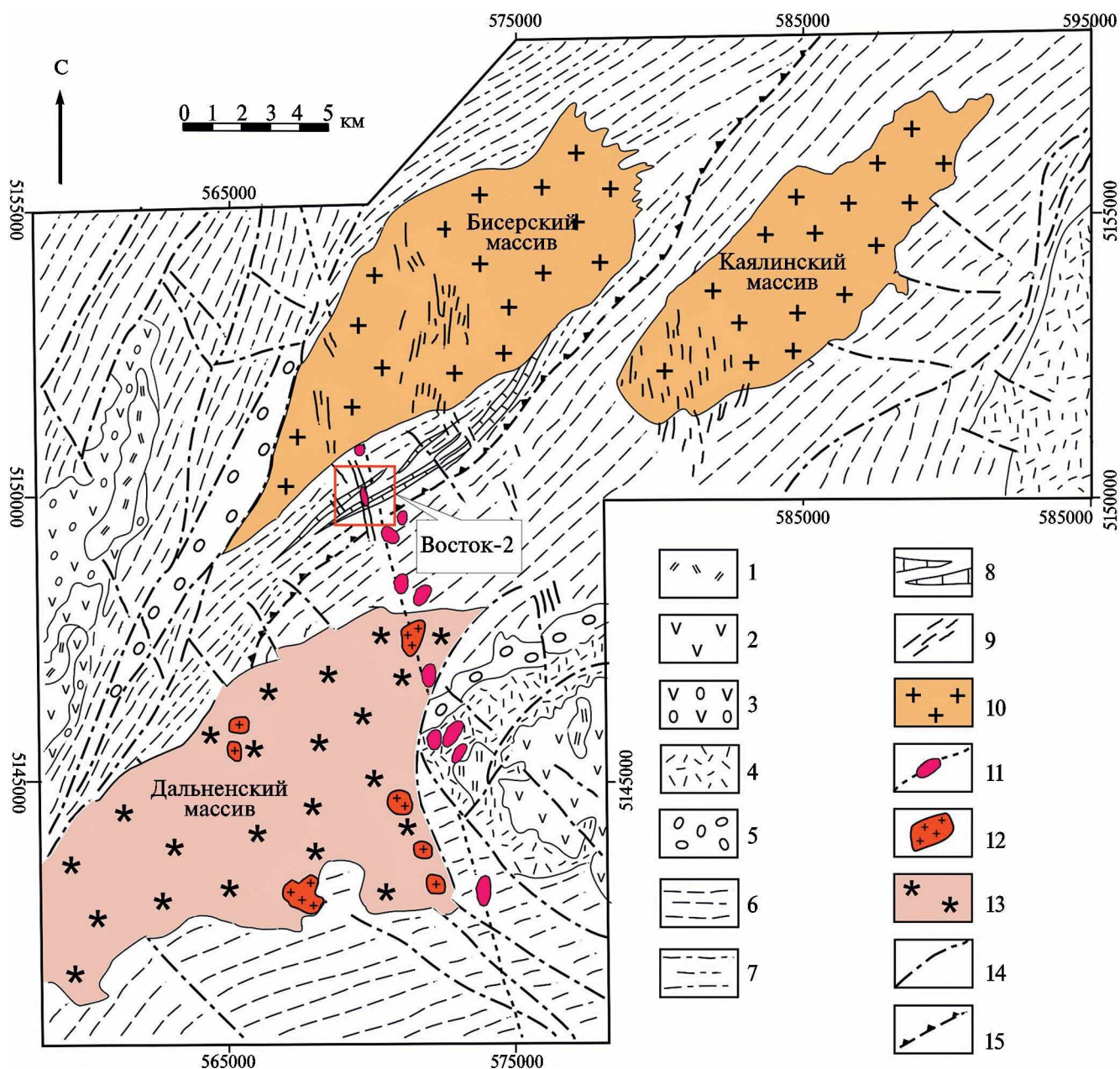
лет, а штока “Центральный” – 112 ± 4 млн лет (Руб и др., 1982).

Шеелит-сульфидное оруденение характерно для контакта гранитоидов и мраморизованных известняков, ороговикованных алевролитов, сланцев, олистостром. Форма главного рудного тела обусловлена залеганием толщи мраморов: крутопадающая на северо-запад залежь (50° – 88°), простирающаяся на северо-восток более чем на 600 м, мощность рудоносного горизонта не превышает 70 м. Вне скарновой зоны

присутствует ореол кварц-серицит-альбит-сульфидных жил и штокверков (Соловьев, Кривошеков, 2011; Soloviev et al., 2017₁).

Основной объем промышленных руд на месторождении Восток-2 образовался на ретроградной стадии скарнового процесса (Соловьев, Кривошеков, 2011; Soloviev et al., 2017₁). Само же скарновое тело имеет сложное строение и отвечает полистадийному образованию. Так, исследователи выделяют (Апельцин и др., 1983; Руб и др., 1982; Соловьев, Кривошеков, 2011; Степанов, 1977; Soloviev et al., 2017₁) следующие стадии: 1. Ранние пропилютоподобные метасоматиты – обширные преимущественно биотитовые и амфиболовые метасоматиты по вулканогенным и терригенным осадочным породам. Главными минералами являются биотит, кварц, кальцит, калиевый полевой шпат, амфибол, хлорит, плагиоклаз. 2. Известковые (проградные) скарны нескольких разновидностей – плагиоклаз-пироксеновые, гранат-пироксеновые и переходные типы. 3. Ретроградные скарны – развиты по проградным скарнам с замещениями пироксена и граната, являются продуктивными скарнами на шеелит-сульфидное оруденение. Сложены преимущественно амфиболом и плагиоклазом, слагают в том числе кварц-шеелит-сульфидные жильные тела. 4. Пропилиты – метасоматиты, наложенные на проградные и ретроградные скарны. Преобладают амфиболовые, кварц-амфиболовые и биотит-амфиболовые разновидности. Пропилитовые метасоматиты также локально вмещают массивные шеелит-сульфидные руды. 5. Кварц-серицитовые метасоматиты – локализируются в экзоконтактовых и удаленных от штока зонах. Сложены кварцем, серицитом, альбитом, карбонатом. Шеелит-сульфидные руды в кварц-серицитовых метасоматитах распространены неравномерно и образуют скопления различного масштаба.

Согласно исследованиям авторов (Soloviev et al., 2017₁), образование метасоматитов отвечает различным фазам интрузивного магматизма: известковые (проградные) и ретроградные скарны связаны с гранодиоритами и плагиогранитами; пропилюты соответствуют монцогранит-порфирам и гранит-порфирам, а кварц-серицитовые метасоматиты связаны с дайками монцодиорит-порфиров.



Фиг. 2. Положение мел-палеогеновых вулканогенных и плутоногенных образований внутри восточного Сихотэ-Алинского вулканического пояса (по Гладков и др., 1988; Руб и др., 1982; Soloviev et al., 2017₁ и др.). 1 – палеогеновые андезиты, андезибазальты и базальты; 2 – верхнемеловые андезитовые туфы, лавобрекчии и агломераты; 3 – верхнемеловые андезитовые туфы, лавобрекчии и агломераты; 4 – нижнемеловые туфы, туффиты и туфоалевролиты; 5 – нижнемеловые туфоконгломераты и гравелиты; 6 – триас-нижнемеловые кремнистые сланцы; 7 – среднеюрские-нижнемеловые карбонатно-кремнистые песчанники; 8 – крупные линзы известняков и доломитов в среднеюрских-нижнемеловых отложениях; 9 – позднемерловые гранитные, гранитно-порфировые, диоритовые и долеритовые дайки; 10 – позднемерловые гранитные плутоны; 11 – ранне-позднемерловые гранодиоритовые штоки; 12 – ранне-позднемерловые гранитные штоки; 13 – раннемерловый монзонит-гранодиорит-гранитный плутон Дальненский; 14 – разломы; 15 – структурное несогласие между триас-нижнеюрскими и среднеюрскими-нижнемеловыми отложениями.

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

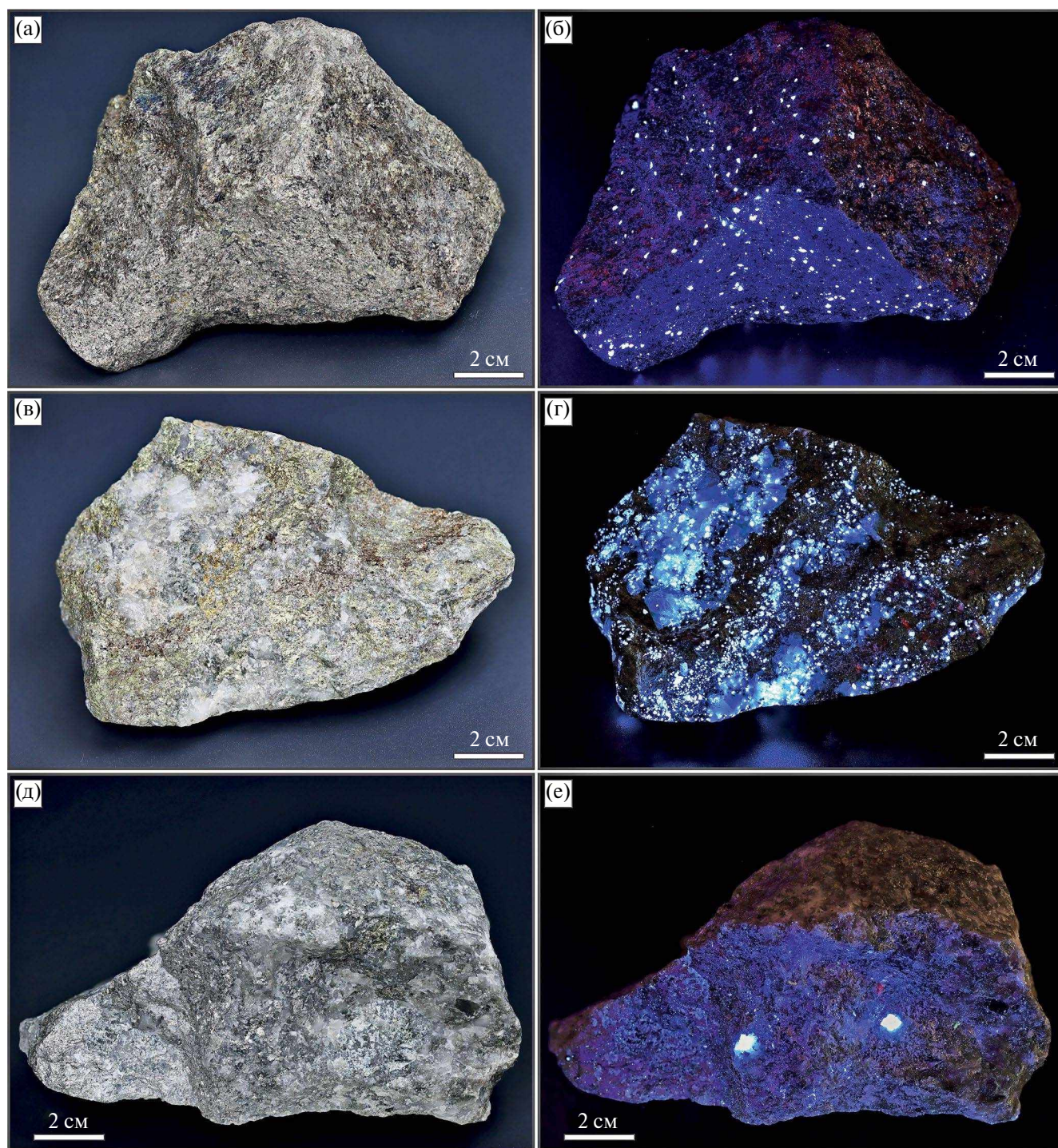
Материалом для исследований послужила коллекция из 15 штучных проб метасоматитов, из которых были изготовлены аншлифы, петрографические шлифы и шашки из полимерной смолы с зернами шеелита. Валовый состав руд и минерализованных пород определен в аналитической лаборатории геохимии и металлургии SGS, г. Чита, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), содержание золота в пробах определялось пробирным методом анализа (FAA). Оптические исследования прозрачных полированных шлифов и аншлифов проводились на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axio Scope A1. Католюминесценция (КЛ) и внутреннее строение шеелита изучались на растровом сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP с приставкой Detector Centaurus. Регистрация ч/б снимков проводилась при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 5 нА, экспозиция кадра составляла 180 с. Элементный состав некоторых сульфидных и порообразующих, а также акцессорных минералов определялся на электронном микроскопе JEOL JSM 6510LV, оснащенной системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Aztec Energy X-Max 50+, измерения проходили при ускоряющем напряжении 20 кВ, время обработки сигнала 20 секунд, для количественного определения результаты оптимизированы по стандартной XPP процедуре. Для контроля тока зонда использовались внутренние стандарты — минералы и соединения с известным составом. Элементный состав шеелита изучался на электронно-зондовом микроанализаторе с волновым детектором Jeol JXA-8100, ток пучка составлял 50 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ, время съемки 60 секунд, диаметр пучка 3–4 мкм. Изучение микроэлементного состава отобранных наиболее представительных зерен шеелита проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-ICP-MS) с использованием системы лазерной абляции UV NdYAG New Wave Research UP 213 совмещенной с масс-спектрометром Element XR (Thermo Scientific). Анализ проводился точно, размер пучка варьировал от 20 до 40 мкм в зависимости от размера исследуемых зерен. Содержание примесных элементов в шеелите калибровалось по стандартным образцам (NIST Standard Reference Material (SRM) 612). Зерна шеелита анализировались на широкий спектр элементов, включающий Na, Mg, K,

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Ba, Hf, Ta, Au, Pd, Bi, Th, U и все лантаноиды от La до Lu. Каждый точечный анализ включал в себя 30 секундный анализ фона и 50 секундный набор спектров. Съемка проводилась наборами по 5 анализов, после которых снимался стандартный образец (NIST 612) для корректировки временного дрейфа чувствительности. Исследования шеелита проводились в центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии СО РАН (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН)

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

По результатам проведенных минералогических исследований было выделено 2 доминирующих типа руд — скарновые и кварцево-жильные. Для скарнового типа руд главными порообразующими минералами являются кварц, плагиоклаз, амфибол, пироксен, биотит, реже гранат. Среди второстепенных минералов преобладают апатит и эпидот. Доля рудных минералов в изученных скарнах может достигать 80–90 объемных %.

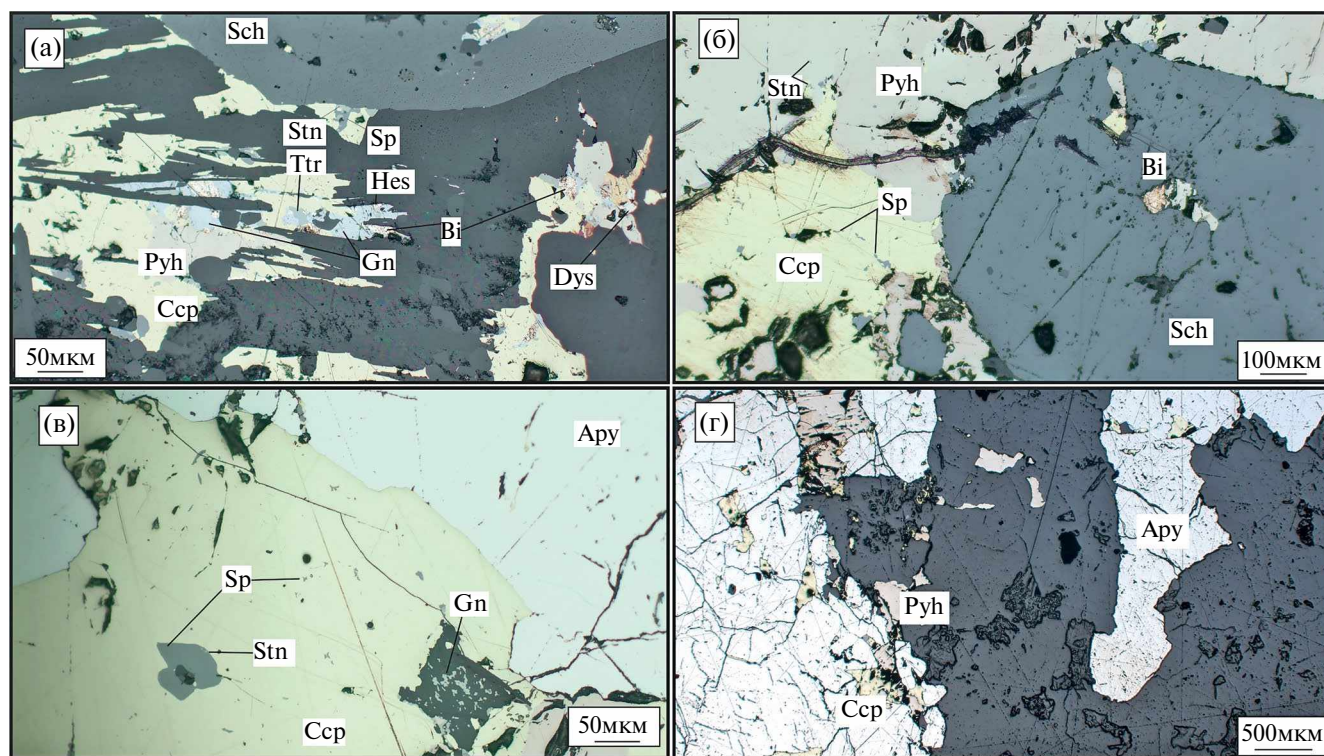
Руды первого типа представляют собой известковые скарны с богатой шеелит-сульфидной минерализацией и являются наиболее распространенными на месторождении (Soloviev et al., 2017₁) (фиг. 3а, б). Для руд первого типа характерна массивная и вкрапленная текстуры. Минерализация представлена ассоциацией шеелита, пирротина, халькопирита, сфалерита, станнина (фиг. 4б), а также самородного висмута с минералами серебра (дискразит, гессит). Наиболее распространенным является пирротин и халькопирит. Нередки структуры распада твердых растворов (халькопирита либо станнина в сфалерите, станнина либо сфалерита в халькопирите). Зерна самородного висмута в изученных образцах достигают размера 0,05 мм, имеют изометричную или каплевидную форму. Минералы серебра (гессит, дискразит) в изученных образцах всегда ассоциируют с самородным висмутом (фиг. 4а). Помимо собственных минеральных фаз, установлено, что серебро присутствует в значимом количестве в виде примеси в минералах группы блеклых руд (Ag-содержащий тетраэдрит; фрейбергит $(\text{Ag}_6(\text{Cu}_4(\text{Zn}, \text{Fe})_2)\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}_{0-1}))$). Методами SEM-EDS и EPMA установлен их состав: содержание Ag варьирует от 20,8–24,5 мас. % в одних зернах до 47,8–49,4 мас. % в богатых серебром



Фиг. 3. Шеелит-сульфидные руды месторождения Восток-2. а, б — известковый скарн с шеелит-сульфидной минерализацией в дневном (а) и ультрафиолетовом (б) свете; в, г — кварцевая жила с шеелит-халькопирит-пирротиновой минеральной ассоциацией в дневном (в) и ультрафиолетовом (г) свете; д, е — кварцевая жила с арсенопиритом и редкими зернами шеелита в дневном (д) и ультрафиолетовом (е) свете.

разностях; содержание Cu меняется от 18–21.5 мас. % до 1.5–2.1 мас. % в богатых серебром зернах; содержания Zn и Fe колеблются в пределах 0.7–1 мас. % и 4.8–5.9 мас. % соответственно.

Второй тип руд представляет собой кварцевые жилы с шеелит-сульфидной минерализацией (фиг. 3в–е). Для него характерна прожилково-вкрапленная текстура руд и немного



Фиг. 4. Шеелит-сульфидные скарновые и минерализованные кварцевые жилы месторождения Восток-2, микрофотографии. а – закономерное расположение редких серебросодержащих минералов в рудах первого типа; б – положение шеелита в массивной текстуре первого типа руд; в – структуры распада твердых растворов и взаимоотношение сульфидов в рудах второго типа; г – прожилково-вкрапленная текстура и взаимоотношение рудных минералов в рудах второго типа. Обозначения минералов: Апу – арсенопирит, Би – висмут самородный, Сср – халькопирит, Dys – дискразит, Gn – галенит, Hes – гессит, Pyh – пирротин, Sch – шеелит, Stn – станнин, Sp – сфалерит, Ttr – тетраэдрит.

отличная минерализация: среди сульфидов, так же как и в первом типе, преобладают пирротин и халькопирит, однако в существенном количестве в ряде образцов присутствует арсенопирит (фиг. 4в, г). Кроме того, реже встречается самородный висмут.

Зерна шеелита в рудах первого и второго типа встречаются как в виде единичных вкрапленников, так и в виде густой вкрапленности, их размер в среднем составляет 0.2–0.5 мм, однако встречаются и более крупные. Зачастую шеелит в изученных массивных сульфидных рудах покрыт пирротиновой “рубашкой”. Как отмечено, шеелит присутствует в большинстве типов метасоматитов, а его формирование проходило начиная с ретроградной стадии скарнообразования (Соловьев, Кривошеков, 2011; Soloviev et al., 2017₁). Рудная минерализация изученных скарнов и кварцевых жил сопоставима с минерализацией кварц-серицитовых метасоматитов, описанной в работе авторов (Soloviev et al., 2017₁). Поскольку кварц-серицитовые

метасоматиты накладываются на предшествующие стадии (проградные и ретроградные скарны, пропилиты), а их рудные минеральные ассоциации частично перекрываются, отнесение изученных образцов к определенному типу выделенных метасоматитов затруднительно.

По результатам валового ICP-MS анализа части образцов (Электронное приложение 1) установлено, что руды месторождения Восток-2, помимо основных компонентов W и Cu, на которые ориентирована разработка месторождения, в значительной степени обогащены такими элементами, как Au, Ag, As, Bi, Zn, Pb, Cd, Sn, In (табл. 1). Содержание золота в изученных образцах достигает 2.68 г/т, Ag – более чем 100 г/т (верхняя граница обнаружения для использованной аналитической процедуры). Отмечается высокое содержание в рудах висмута – от 46 до 1090 г/т. Концентрация в рудах Zn колеблется от первых сотен до первых тысяч г/т, а Pb и Sn не превышают 1230 и 941 г/т соответственно. Также в рудах присутствует в небольших количествах

Таблица 1. Содержание рудных элементов (г/т) в рудах месторождения Восток-2

Образец	2	6	12	12а	7	13	14
Тип руд	Скарны				Кварцевые жилы		
Au	0.832	0.042	0.075	0.06	0.254	0.072	2.68
Ag	1.33	33.9	>100	>100	>100	19.4	90.8
As	32	102	174	306	1280	>10000	39
Bi	46	141	262	1090	701	26	996
Cd	0.71	20	101	116	159	18.3	96
Co	20.9	4.9	4.5	20.2	19.5	17.4	44.2
Cu	4120	6830	>10000	>10000	>10000	5270	>10000
In	1.06	1.37	7.18	20.8	28	5.61	28.7
Mo	1.52	17.6	5.38	3.6	16.3	21.9	45.1
Ni	16.3	29.5	23.4	32.7	23	20.5	49.8
Pb	2.1	104	207	1230	917	18	6.8
Sb	2.58	7.37	17.3	144	132	51	13.2
Sn	76.2	86.7	466	841	941	129	392
W	18.7	9600	>10000	3900	>10000	>10000	>10000
Zn	182	390	2280	2580	3210	416	2860

Примечание. Анализ выполнен ICP-MS методом в аналитической лаборатории геохимии и металлургии SGS, г. Чита. Образцы 6, 12, 12а – скарны с богатой рудной минерализацией первого типа руд; 2 – скарны с бедной рудной минерализацией первого типа руд; 7, 13, 14 – кварцевые жилы с сульфидными вторыми типами руд.

Мо – до 45.1 г/т. Впервые описанный на месторождении касситерит совместно с молибденитом установлен в качестве редких единичных обособлений в кварцевых жилах. Содержание Cd и In находится в пределах 0.19–159 г/т и 0.33–28.7 г/т соответственно. Содержание рудных компонентов в скарновых рудах первого типа и кварцево-жильных второго типа близко, исключение составляет только As, ураганные концентрации которого установлены в кварцевой жиле с арсеникопиритовой минерализацией.

РЕЗУЛЬТАТЫ

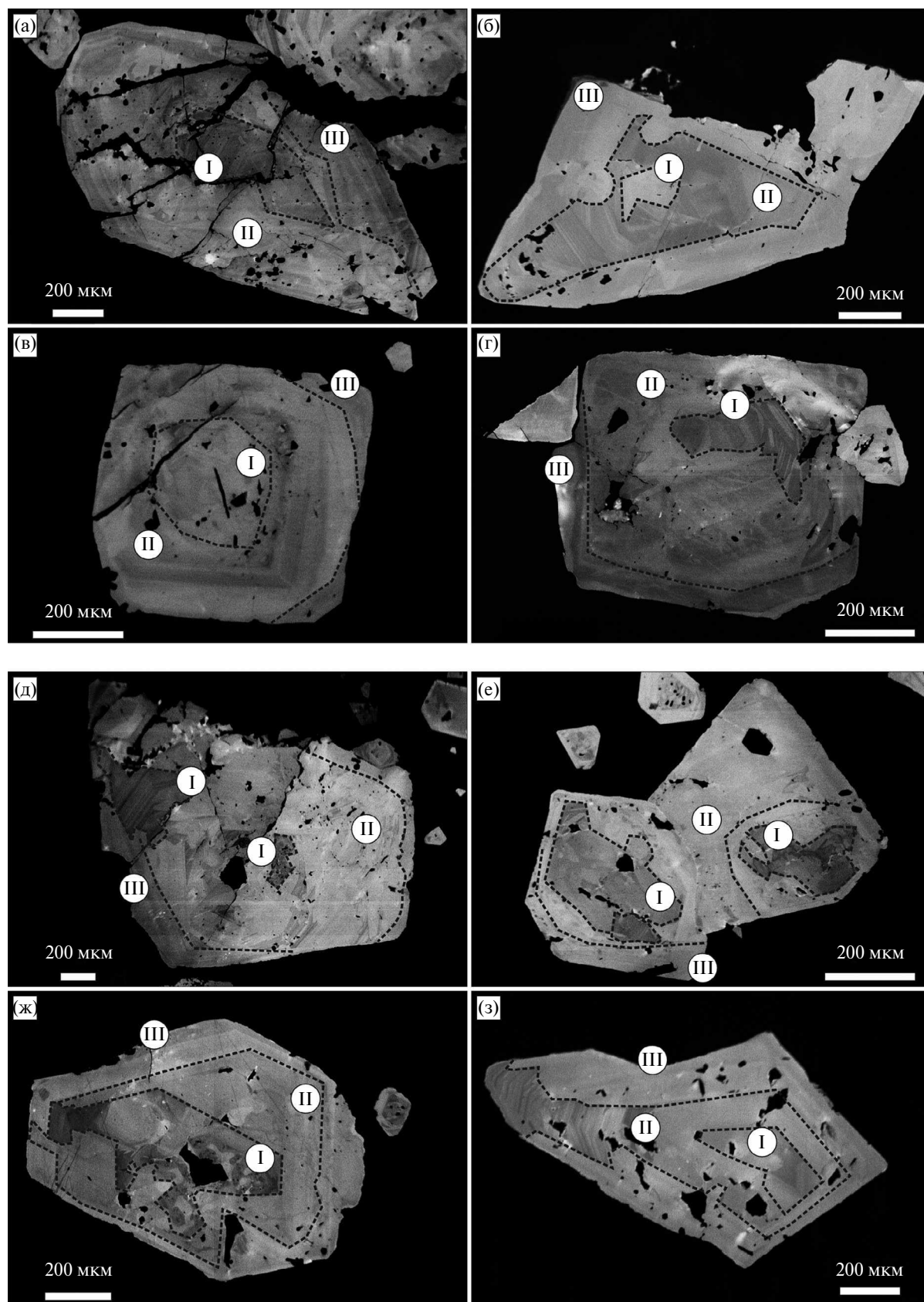
Катодолюминесцентная съемка шеелита

Катодолюминесцентным (КЛ) методом было изучено суммарно более шестидесяти зерен шеелита из руд месторождения Восток-2.

Для всех крупных (> 200 мкм) исследуемых зерен характерно неоднородное внутреннее строение (фиг. 5а–з). В более мелких (<200 мкм) зернах также прослеживалась внутренняя гетерогенность, однако наблюдались и зерна с однородным внутренним строением. Зерна шеелита имеют изометричную форму и зональное

внутреннее строение. Нередко зерна расчленены секущими трещинами (фиг. 5а, в, д).

Для большинства исследуемых зерен во внутреннем строении прослеживается закономерность: как правило, шеелит состоит из трех зон. Первая отвечает внутреннему более темному консолидированному ядру (фиг. 5а, в, г, ж, з), которое, в свою очередь, имеет либо блоковое строение (фиг. 5е, ж, з), либо полосчатую зональность (фиг. 5а, г). В некоторых зернах выделяется несколько участков, отвечающих первой зоне (фиг. 5д, е). Вторая зона обрамляет ядерную часть, имеет резкую отчетливо заметную ломаную границу с первой зоной и представляет собой более светлую, ритмично-полосчатую зону (фиг. 5а–з). Взаимоотношение первой и второй зоны – обломок, сцементированный более поздним шеелитом. Для внешней третьей зоны также характерна ритмично-полосчатая зональность, но ее направление может отличаться от внутренних зон, а зональность проявлена не так сильно, как в промежуточной второй зоне. Границы с внутренними зонами могут быть размыты, за счет этого в некоторых зернах затруднительно выделение третьей зоны (фиг. 5а, в, г). Третья



Фиг. 5. Неоднородное внутреннее строение шеелита месторождения Восток – 2, КЛ-снимки. Пунктиром обозначены границы зон, римскими цифрами в кружках – номера зон.

зона, как правило, является наиболее светлой на КЛ-снимках (фиг. 5б, е, ж, з).

Установлены зерна, в которых данная закономерность внутреннего строения реализуется лишь частично: так, обнаружены полностью гомогенные зерна (как правило, размером < 200 мкм), зерна с более светлыми внутренними участками (фиг. 5б), зерна, в которых отсутствуют те или иные зоны. Такие особенности можно связать с непредставительным сечением зерен, однако достоверно утверждать, что внутреннее строение всех зерен подчиняется выведенной закономерности, нельзя.

Таким образом, для большинства исследуемых зерен характерно выделение трех зон: 1) более темный консолидированный зональный блок из обломков либо целых зерен; 2) промежуточная ритмично-полосчатая более светлая зона, обрамляющая ядро; 3) внешняя наиболее светлая слабо зональная кайма.

Микронзондовый анализ шеелита

Все исследованные в катодолюминесценции зерна шеелита (> 60) изучались микронзондовым методом (370 точек). Проводились точечные анализы и строились поперечные профили. Анализ проводился на содержание следующих компонентов: SiO_2 , Na_2O , WO_3 , Ta_2O_5 , CaO , Nb_2O_5 , SrO , Y_2O_3 , FeO , MnO , MoO_3 . Установлено, что: содержание WO_3 варьирует в пределах 78.99–81.23 мас. %, среднее значение – 80.37 мас. %, содержание CaO находится в пределах 18.1–20.11 мас. % со средним значением 19.10 мас. %. Na_2O в исследуемых шеелитах содержится в незначительном количестве: в большинстве случаев ниже предела обнаружения, в среднем 0.01 мас. %. Содержание MoO_3 в исследуемом шеелите для всех исследуемых зерен ниже предела обнаружения, за исключением нескольких зерен с содержанием до 0.06 мас. %. Также присутствует FeO до 0.68 мас. % со средним значением 0.03 мас. %. Примесей SiO_2 и MnO по данным анализа не установлено. Для большинства зерен шеелита не установлены примеси SrO и Ta_2O_5 , лишь в некоторых из них значения содержаний этих компонентов достигают 0.18 мас. % для SrO и 0.05 мас. % для Ta_2O_5 . При построении поперечных профилей через зерна шеелита выявить какую-либо закономерность между внутренним строением (неоднородность, зональность) и примесным составом не представилось возможным, вероятно из-за низких уровней концентраций исследуемых компонентов, за исключением Y: во внешних зонах (зона 3) некоторых изученных

зерен отмечается повышение до 0.2 мас. % (Y_2O_3), при том что в большинстве точек анализа содержание Y_2O_3 ниже предела обнаружения. Последующим LA-ICP-MS исследованием было уточнено содержание и распределение Y в шеелите.

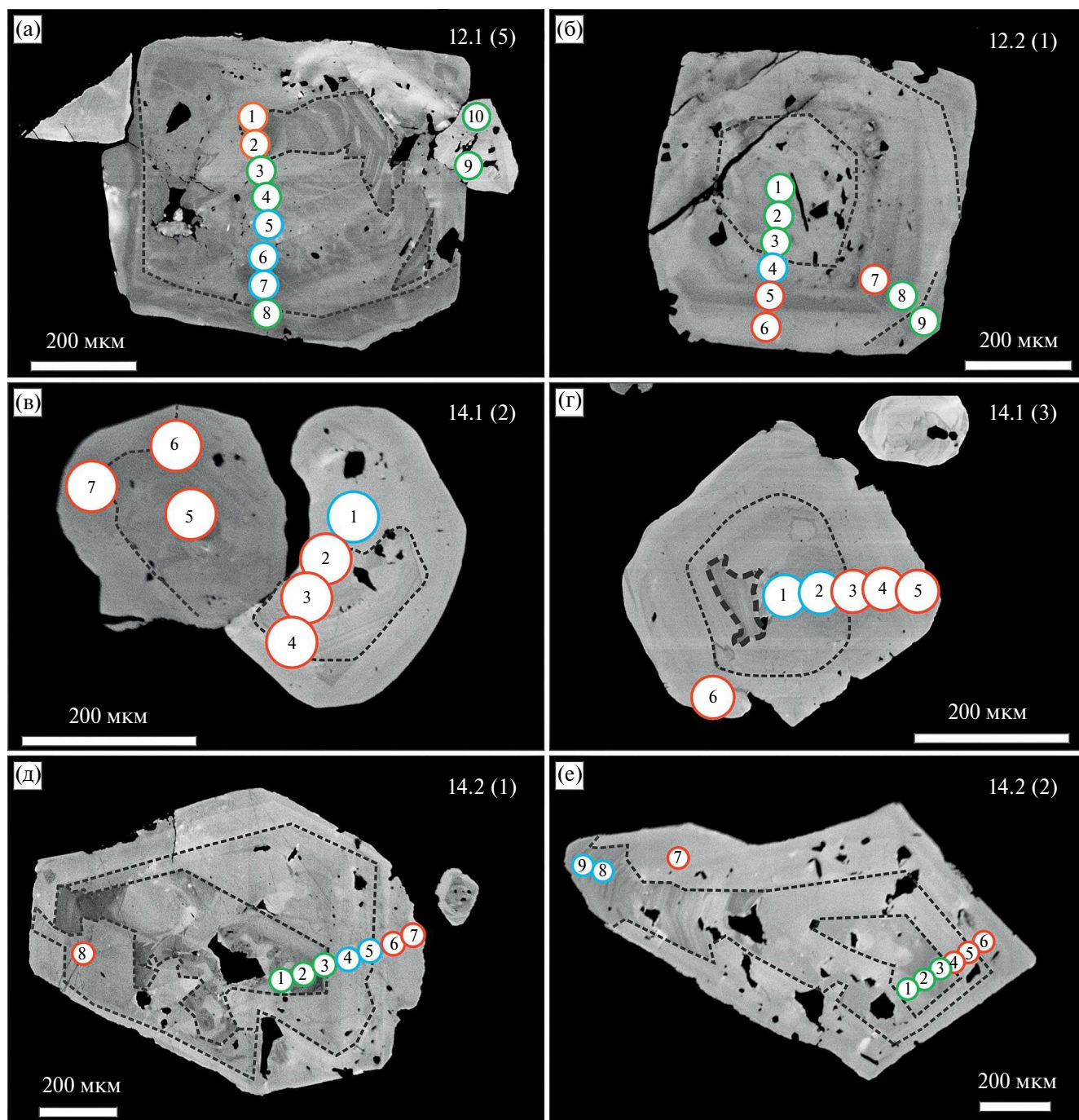
Результаты LA-ICP-MS анализа шеелита

Были проведены LA-ICP-MS анализы (51 точка) шести зерен шеелита (фиг. 6), результаты представлены в Электронном приложении.

Содержание Nb в исследуемых зернах находится в пределах от 12 до 210 г/т, а $\Sigma\text{PЗЭ}$ варьирует в пределах 39–324 г/т. Средние значения для Nb и $\Sigma\text{PЗЭ}$ составляют 57 и 111 г/т соответственно, причем содержание Nb в шеелитах из скарнов ниже, чем в шеелите из кварцевых жил (12–50 и 15–210 г/т соответственно). В шеелитах наблюдаются низкие значения содержания Mo – среднее значение 286 г/т, для большинства зерен < 500 г/т, в единичных случаях достигаются значения 1500 г/т, при этом в скарновых шеелитах концентрации Mo в среднем ниже, чем в шеелитах из кварцевых сульфидных жил (23–230 и 200–1500 г/т соответственно). La/Yb отношение во всех исследуемых зернах > 1 , значение δEu ($\delta\text{Eu} = \text{Eu}_\text{N}/\text{Eu}_\text{N}^*$, где Eu_N^* (Zhao and Gao, 1998) варьирует от 0.12 до 34.98; среднее значение $\delta\text{Eu} = 3.86$. В образцах V-2 14.1 (2) и V-2 14.1 (3) (фиг. 6в и 7г) значение δEu исключительно > 1 , однако в остальных зернах значение δEu меняется от < 1 до 1 и больше. Для всех исследуемых зерен шеелита характерно $\delta\text{Ce} < 1$ ($\delta\text{Ce} = \text{Ce}_\text{N}/\text{Ce}_\text{N}^*$, где $\text{Ce}_\text{N}^* =$, Zhao and Gao, 1998). Содержания таких элементов, как Ta, Th, U, суммарно не превышает 7 г/т, за исключением нескольких точек, где концентрации U достигают 37 г/т. Точкам с повышенным содержанием U соответствуют наивысшие значения δEu .

Хондрит-нормализованные (Sun, McDonough, 1989) редкоземельные спектры изученных шеелитов из скарнов и кварцевых жил имеют схожие общие черты и формы, однако фиксируются значительные различия, по которым было выделено 3 группы спектров.

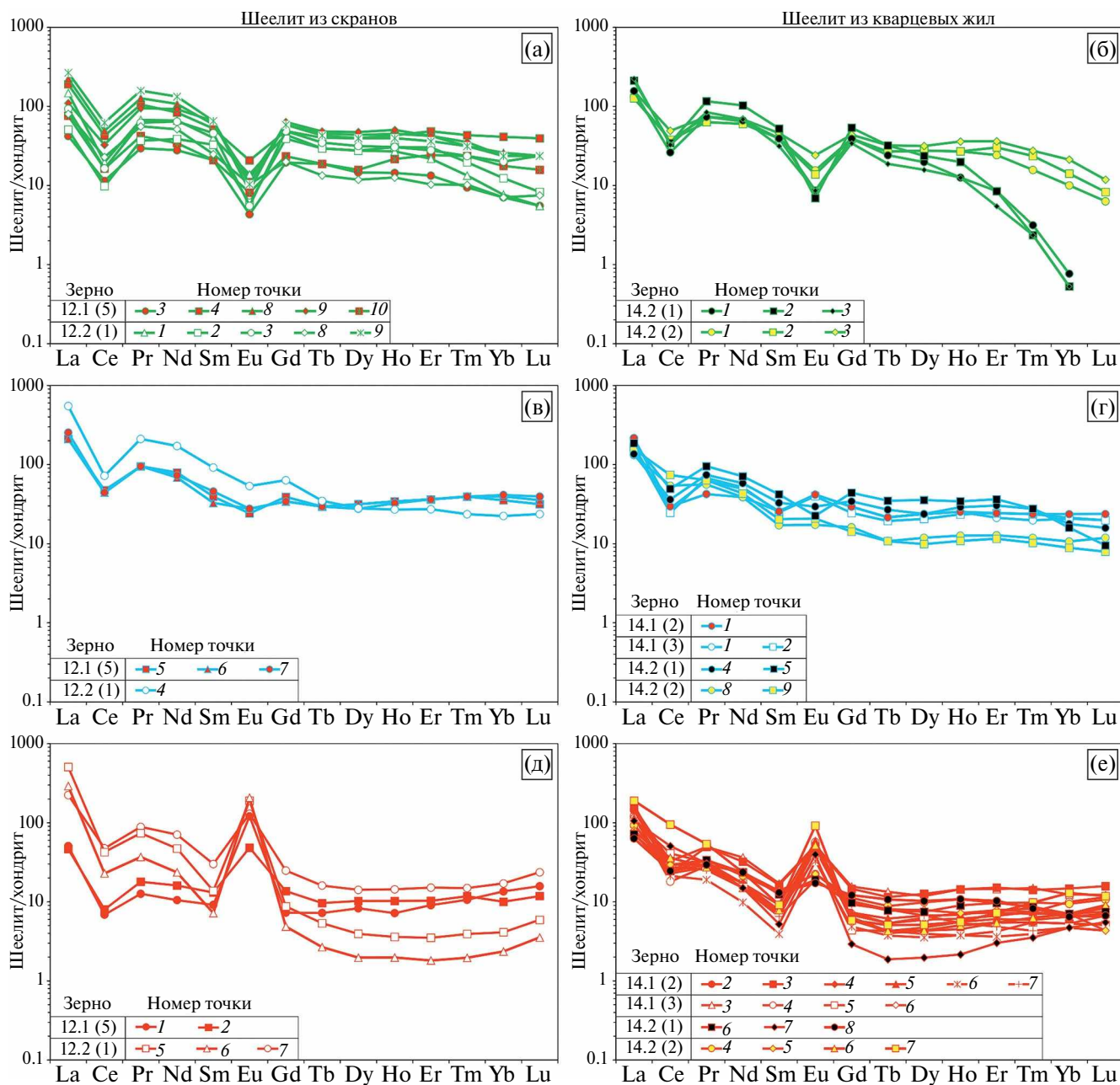
Первая группа спектров (фиг. 7а, б) характеризуется положительным наклоном (La/Yb значения в пределах 5.7–27), отчетливо выраженными отрицательными Eu- и Ce-аномалиями, а также деплетированием в области ТРЗЭ, которое наиболее ярко проявлено в спектрах шеелита из кварцевых жил (фиг. 7б). По характеру редкоземельных спектров первая группа соответствует первой, внутренней зоне для большинства точек



Фиг. 6. КЛ-снимки зерен шеелита с вынесенными точками LA-ICP-MS анализов. Цветом обозначен тип шеелита по характеру Eu-аномалии на редкоземельных спектрах: зеленый — отрицательная, синий — отсутствует либо слабовыраженная, красный — положительная. Номера в кружках — точки анализа (Электронное приложение 2). а, б — шеелит из известковых скарнов, в–е — шеелит из кварцевых сульфидных жил.

(фиг. 6а, б, д, е), однако данная группа спектров проявлена и во внешних частях (фиг. 6а, б). Содержание РЗЭ для шеелита, отвечающего первой группе спектров, для скарнов и для кварцевых жил $\Sigma\text{РЗЭ} = 134.5$ г/т и $\Sigma\text{РЗЭ} = 131.8$ г/т соответственно.

Вторая группа (фиг. 7в, г) также характеризуется слабо положительным наклоном спектров (La/Yb значения в пределах 7.5–34). Шеелит второй группы спектров характеризуется более низкими содержаниями в области СРЗЭ и ТРЗЭ (Электронное приложение 2), менее



Фиг. 7. Нормированные на хондрит (Sun, McDonough, 1989) редкоземельные спектры шеелита первого (а, б), второго (в, г) и третьего (д, е) типа. а, в, д – шеелит из известковых скранов; б, г, е – шеелит из кварцевых сульфидных жил.

выраженным деплетированием СРЗЭ и ТРЗЭ. Для второй группы спектров характерно значение δEu , близкое к 1, и отсутствие как таковой Eu-аномалии, однако сохраняется устойчивый Се-минимум. Данная группа спектров соответствует второй, промежуточной зоне шеелита. Суммарное содержание РЗЭ для второго типа шеелита составляет 204.1 и 106.9 г/т для зерен из скранов и кварцевых жил соответственно.

Третья группа спектров (фиг. 7д, е) обладает наиболее выраженным положительным наклоном (La/Yb значения в интервале 5.2–38.9), еще более низкими значениями $\Sigma\text{РЗЭ}$: 92.8 г/т для скранового шеелита и 80.7 г/т для шеелита из кварцевых жил. По сравнению с первой и второй группами заметно снижение содержания не только в области ТРЗЭ и СРЗЭ, но и в ЛРЗЭ. Для образца 12.2(1) (фиг. 7д) из скранов

отчетливо выражено деплетирование СРЗЭ. В целом спектры имеют пологий вид в области тяжелых и средних РЗЭ, сохраняется устойчивая Се-отрицательная аномалия, однако δEu принимает значения > 1 . Данная группа спектров отвечает третьей, внешней зоне (фиг. 6), за исключением образца 14.1(2) (фиг. 6в), в котором третий тип спектра установлен как в центральных, так и в краевых частях зерна.

Различные группы спектров характеризуют не отдельные зерна шеелита, а различные зоны в исследуемых зернах. Так, в одном образце могут встретиться спектры всех трех видов. Закономерно, что каждая из групп спектров сопоставляется с выделенными при изучении внутреннего строения ранее зонами. На основании особенностей внутреннего строения шеелита и его редкоземельных характеристик было выделено три типа шеелита: первый тип — внутренние ядра и блоки, которым отвечает первая группа спектров; второй тип — промежуточные ритмично-полосчатые участки, которым соответствует вторая группа спектров; третий тип — внешняя зона, которой соответствует третья группа спектров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Внутреннее строение

Изучение внутреннего строения шеелита методом КЛ-спектроскопии и УФ-люминесценции дает обширный инструментарий для определения условий образования шеелита в комплексе с другими методами (Brugger et al., 2008, Poulin et al., 2018). Так, например, в зависимости от состава шеелит способен проявлять различный характер свечения в УФ-диапазоне: богатые Мо зерна шеелита светятся с желтоватым оттенком, в то время как обедненные Мо зерна имеют бело-голубое свечение (Shoji and Sasaki 1978; Brugger et al. 2000). Исследуемый шеелит месторождения Восток-2 обладает голубовато-белым свечением в УФ-свете, что свидетельствует о низкой концентрации изоморфной примеси молибдена. Низкое содержание Мо подтверждается микрозондовым и LA-ICP-MS анализами.

Катодолюминесцентная съемка позволяет визуализировать наличие первичных и вторичных микротекстур в минерале (ростовая зональность, изменения, деформации и т.д.), что, в свою очередь, дает возможность реконструировать процесс роста минерала и интерпретировать процессы формирования (Gotze et al., 2013).

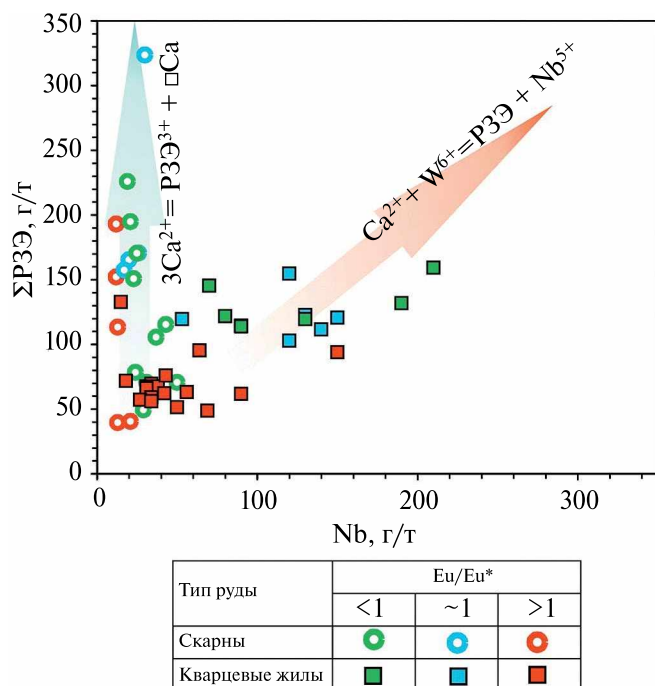
Для скарновых шеелитов характерно гетерогенное внутреннее строение, наличие зональности, деление на внутреннюю ядерную часть и внешнюю (Коваленкер и др., 2019; Chen et al., 2013; Poulin et al., 2018; Liu et al. 2022). Исследуемые в катодолюминесценции зерна шеелита (фиг. 5) обладают типичным для скарнов внутренним строением: имеются консолидированные ядерные более темные блоки с неровными изломанными границами, промежуточная светлая ритмично-полосчатая зона и внешняя, наиболее светлая, со слабо выраженной полосчатостью. Зоны роста исследуемых шеелитов не всегда имеют одно направление — более поздние зоны роста несогласно перекрывают предыдущие. Как правило, поздние внешние зоны зерен шеелита более светлые, зональность в них проявлена существенно слабее. Эти характерные особенности указывают на полистадийность образования шеелита, а также на эволюцию минералообразующего флюида.

Геохимия шеелита как показатель условий формирования

Редкоземельные элементы широко используются как чувствительные петрогенетические индикаторы, в особенности для магматических систем (Lipin and McKay, 1989). Авторами ряда работ было установлено, что шеелит наследует характеристики РЗЭ от связанных с минералообразованием пород, на распределение также влияют *PT*-параметры, состав рудообразующего флюида и окислительно-восстановительные условия (Zeng et al., 1998; Brugger et al., 2000; Song et al., 2014). Редкоземельные элементы входят в состав шеелита в результате сложных изоморфных замещений. Существует несколько наиболее часто реализуемых механизмов вхождения РЗЭ в состав шеелита (Ghaderi et al., 1999):

- (1) $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^{+} + \text{PЗЭ}^{3+}$
- (2) $\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{PЗЭ}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$
- (3) $3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{PЗЭ}^{3+} + \square$ (вакансия)

Результаты проведенного микрозондового анализа показали, что изученные зерна шеелита не содержат в своем составе Na, лишь в 6 из 370 точек содержание элемента незначительно превысило нижний порог чувствительности метода. Следовательно, для месторождения Восток-2 не характерен изоморфизм по механизму (1), предусматривающий компенсацию заряда атомом Na. При реализации парного изоморфизма по механизму (2) стоит ожидать положительную корреляцию содержания редкоземельных элементов

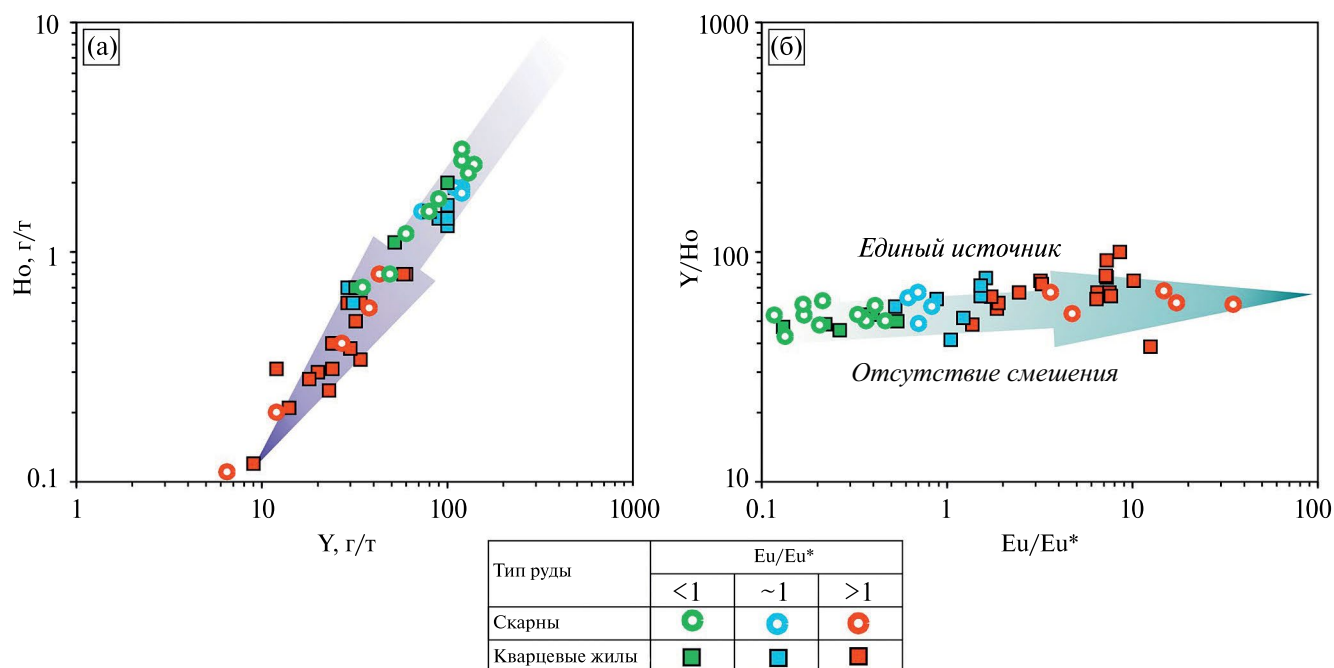


Фиг. 8. Корреляционная диаграмма ΣREE -Nb для шеелита месторождения Восток-2, демонстрирующая механизмы вхождения редкоземельных элементов. Цветом обозначены значения, соответствующие разным типам шеелита, выделенным по характеру редкоземельных спектров и Eu-аномалии: зеленый — первый тип, синий — второй тип, красный — третий тип. Кругами обозначены значения для шеелитов из скарнов, квадратами — для шеелитов из кварцевых жил.

и Nb. Построенный по результатам точечных LA-ICP-MS анализов график (фиг. 8) наглядно демонстрирует, что для шеелита из кварцевых жил положительная корреляция устанавливается ($r = 0.65$; $n = 29$). При этом в шеелите из скарнов с богатой шеелит-сульфидной минерализацией такая закономерность не проявлена. Исходя из отсутствия в составе шеелита из скарнов значимого содержания Na (микрозондовый метод) и низкого содержания Nb (ЛА-ИСП-МС), мы предполагаем реализацию механизма вхождения редкоземельных элементов по механизму (3).

Согласно опубликованным данным, отношение Ho/Y в шеелите чувствительно к изменению состава рудообразующего флюида, т.е. выдержанное отношение Ho/Y в минерале свидетельствует о гомогенности источника и отсутствии смешения флюидов различной природы, в том числе из метеорных вод (Irber, 1999; Liu et al., 2019).

В изученном шеелите установлена отчетливо выраженная Ho - Y -корреляция ($r = 0.96$; $n = 51$) (фиг. 9а). Следовательно, установленные вариации внутреннего строения и химическая неоднородность (зональность, инверсия Eu-аномалии) являются следствием эволюции единого минералообразующего флюида (фиг. 9б).



Фиг. 9. Корреляционные диаграммы примесных компонентов шеелита из руд месторождения Восток-2, демонстрирующие отсутствие смешения флюида из различных источников (Liu et al., 2019): а — диаграмма Ho - Y , б — диаграмма Y/Ho - Eu/Eu^* .

Некоторые аспекты содержания и распределения РЗЭ и Мо в шеелитах месторождения Восток-2 обсуждаются в работах авторов (Соловьев, 1999; Соловьев, Кривошеков, 2011).

По результатам многочисленных работ установлено, что содержание Eu и Мо в шеелите является показателем окислительно-восстановительных условий минералообразования (Соловьев, 1999; Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000; Sun and Chen, 2017; Poulin et al., 2018). В зависимости от окислительно-восстановительных условий молибден в гидротермальном флюиде способен проявлять переменную валентность. В окисленных условиях Mo^{6+} преобладает над Mo^{4+} в минералообразующем флюиде, перемещаясь в виде комплекса H_2MoO_4 (Rempel et al., 2009). Mo^{6+} способен изоморфно замещать W^{6+} в структуре шеелита. При образовании шеелита из такого флюида в нем будут значительные примеси Мо. В восстановительных условиях Mo^{4+} преобладает над Mo^{6+} во флюиде, кристаллизуясь в виде молибденита MoS_2 (Linnen and William-Jones, 1990). Такие факторы, как пироксеновый состав скарнов, а также форма нахождения Fe в рудах (преобладание пирротина, при отсутствии магнетита), являются индикаторами восстановительных условий минералообразования на месторождении Восток-2 (Соловьев, Кривошеков, 2011; Soloviev et al., 2017). Шеелит месторождения Восток-2 содержит Мо в малых количествах — в среднем 286 г/т, что косвенно свидетельствует о восстановительных условиях минералообразования. В качестве сравнения можно упомянуть шеелит из руд месторождений порфирового семейства, формирование которых происходит в окислительных обстановках. Так, значительные концентрации Мо в шеелите были установлены для руд золото-порфирового Юбилейного месторождения на Урале (до 10 мас. % MoO_3 ; Плотинская и др., 2018) и скарново-порфирового Быстринского месторождения в Забайкальском крае (0.76–6.22 мас. % MoO_3 ; Коваленко и др., 2019).

Известно, что европий имеет два валентных состояния — Eu^{2+} и Eu^{3+} . В зависимости от окислительно-восстановительных условий, фракционирование Eu в гидротермальном флюиде будет протекать по различным механизмам, соответственно будет избирательно концентрироваться в определенных минеральных фазах. Так, в окислительных условиях Eu^{3+} преобладает над Eu^{2+} во флюиде, что, в свою очередь, будет приводить к формированию отрицательной европиевой аномалии ($\text{Eu}/\text{Eu}^* < 1$). В восстановительных

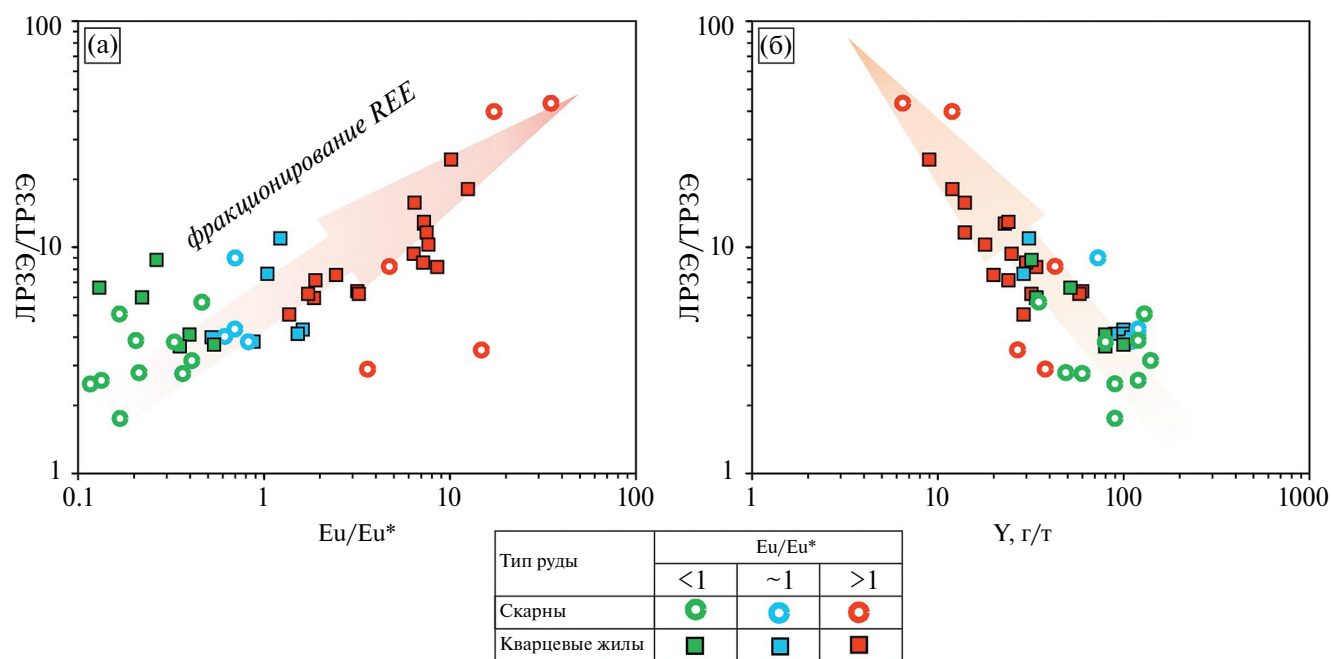
обстановках, наоборот, Eu^{2+} преобладает над Eu^{3+} во флюиде, что способствует изоморфному замещению Са европием в шеелите, следовательно будет формироваться положительная европиевая аномалия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* > 1$), (Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000; Sun and Chen, 2017). Однако на характер Eu-аномалии могут оказывать влияние и другие факторы, такие как перераспределение Eu между сосуществующими минералами и изначальные характеристики (РЗЭ-состав) рудообразующего флюида (Sun et al., 2019). Поскольку спектры распределения редкоземельных элементов всех типов шеелита имеют схожую форму, отличаясь направленностью и величиной европиевой аномалии, предполагается, что причина инверсии Eu/Eu^* не связана с РЗЭ-составом изначального рудообразующего флюида. График (фиг. 10а) ясно показывает, что отношение Eu/Eu^* увеличивается от шеелита первого типа к шеелиту третьего типа (от шеелита в центральных частях зерен к периферийным частям). Возрастание Eu-аномалии (от центральных частей зерен шеелита к периферийным) проходит одновременно с общими трендами фракционирования РЗЭ — увеличение отношения (фиг. 10а) $\text{LPZЭ}/\text{TPZЭ}$ (La/Yb), уменьшение содержания Y. Eu/Eu^* отношение, в свою очередь, отражает $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ отношение в момент кристаллизации. Отталкиваясь от общих пониманий роста кристаллов (от центра к краю), авторы предполагают, что кристаллизация шеелита проходила от первого типа к третьему, при этом в минералообразующей системе повышалось $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ отношение. Таким образом, графики (фиг. 10а, б) показывают, что Eu^{3+} преобладал на ранних стадиях рудообразования. В течение процесса минералообразования содержание Eu^{2+} во флюиде могло увеличиваться за счет изменения плагиоклаза и/или других минералов-концентраторов европия.

По характеру европиевой аномалии спектры распределения редкоземельных элементов в изученных зернах шеелита представляется возможным условно разделить на 3 типа (фиг. 7): первый тип спектров характеризуется выраженной отрицательной Eu-аномалией, на спектрах второго типа аномалия проявлена слабо, третий тип спектров обладает ярко выраженной положительной Eu-аномалией. Выявленная закономерность устанавливается как в спектрах редкоземельных элементов в шеелите из минерализованных известковых скарнов (фиг. 7а, в, д), так и в минерале из кварц-шеелит-сульфидных жил (фиг. 7б, г, е). Как отмечалось выше, на характер

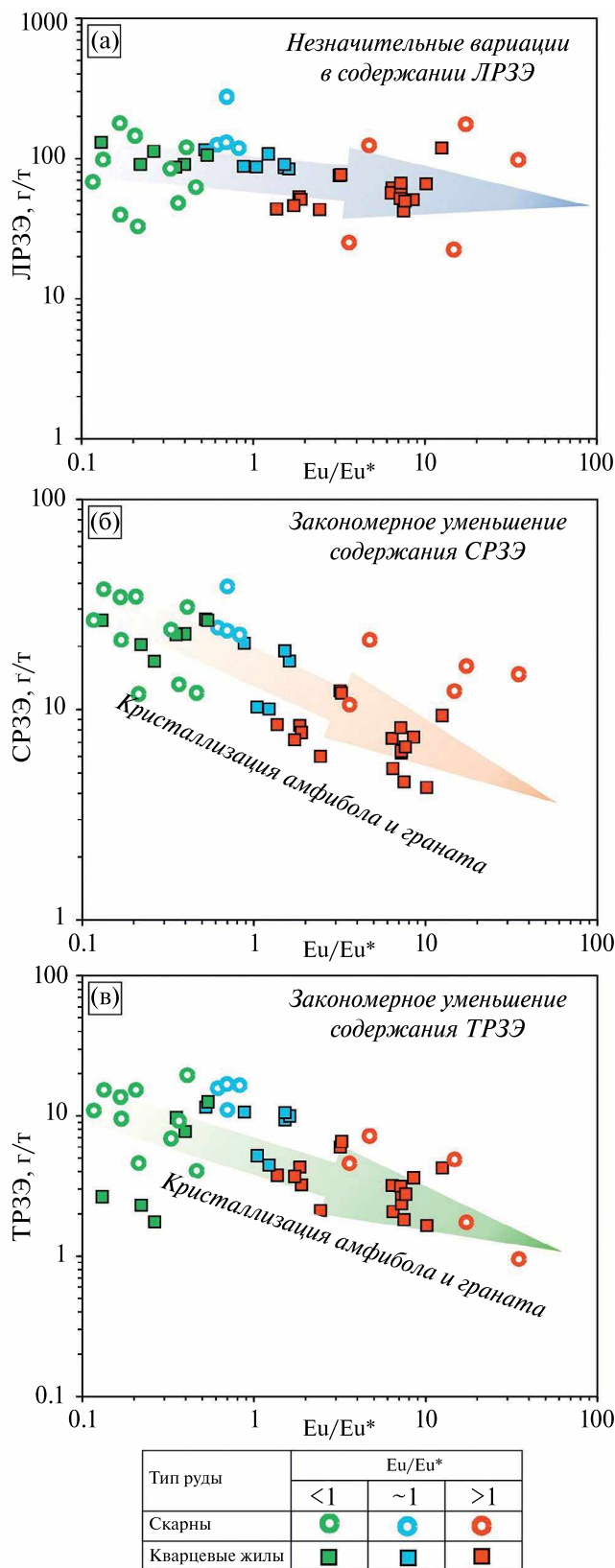
распределения РЗЭ в минералах магматических и гидротермальных систем значительное влияние может оказывать совместная кристаллизация минералов (Henderson, 1984). Например, одновременно кристаллизующиеся гранат, пироксен и амфибол будут избирательно концентрировать в себе средние и тяжелые РЗЭ. Согласно работе авторов (Soloviev et al., 2017₁), в скарнах месторождения Восток-2 в значительном количестве присутствует плагиоклаз, основное формирование которого приурочено к собственно скарновой стадии. Предполагается, что кристаллизующийся плагиоклаз способен из минералообразующего флюида избирательно обогащаться Eu^{2+} . Однако с развитием гидротермально-метасоматического процесса (на гидросиликатной стадии) плагиоклаз, подвергаясь изменениям и разрушаясь, будет способствовать обогащению гидротермальной системы Eu^{2+} (Henderson, 1984, Sun and Chen, 2017). Таким образом, мы предполагаем, что ранний шеелит, кристаллизация которого могла происходить на стадии ретроградных скарнов, по составу будет деплетирован средними и тяжелыми РЗЭ (за счет одновременной кристаллизации пироксена и амфибола), а также иметь отрицательную Eu -аномалию (за счет кристаллизации плагиоклаза и доминирования в системе Eu^{3+}). Такими характеристиками обладают спектры шеелита первого типа (фиг. 7а, б). В ходе эволюции

процессов минералообразования и перехода от стадии ретроградных скарнов к стадии гидросиликатного изменения, флюид будет деплетироваться РЗЭ, при этом Eu^{2+} будет преобладать над Eu^{3+} за счет разрушения ранее кристаллизовавшегося плагиоклаза. Увеличение отношения $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ (отражается в шеелите в увеличении Eu/Eu^*) в гидротермальном флюиде будет последовательно приводить к формированию шеелита с редуцированной, а впоследствии с положительной европиевой аномалией. Таким образом, редкоземельные спектры шеелита трех типов иллюстрируют эволюцию флюида во времени (1 – проградные скарны, 2 и 3 – стадии гидросиликатных и кварц-серицит-альбит-карбонатных изменений, согласно Soloviev et al. (2017₁)).

Поскольку, как это показано выше, численное значение Eu/Eu^* отношения в шеелите из руд месторождения Восток-2 можно рассматривать как функцию времени, представляется возможным проследить характер фракционирования редкоземельных элементов в ходе эволюции гидротермально-метасоматической системы. Анализ зависимости между уровнем содержания РЗЭ и величиной европиевой аномалии демонстрирует незначительное фракционирование легких РЗЭ в процессе минералообразования (фиг. 11а). В то время как содержание средних и тяжелых РЗЭ заметно снижается (фиг. 11б, в),



Фиг. 10. Корреляционные диаграммы примесных компонентов шеелита из руд месторождения Восток-2, демонстрирующие фракционирование редкоземельных элементов: а – $\text{ЛРЗЭ}/\text{ТРЗЭ}-\text{Eu}/\text{Eu}^*$, б – $\text{ЛРЗЭ}/\text{ТРЗЭ}-\text{Y}$.



Фиг. 11. Фракционирование РЗЭ и изменение значения Eu-аномалии: а – диаграмма ЛРЗЭ – Eu/Eu* отношения; б – диаграмма СРЗЭ – Eu/Eu* отношения; в – диаграмма ТРЗЭ – Eu/Eu* отношения.

демонстрируя отрицательную корреляцию с численным выражением европиевой аномалии.

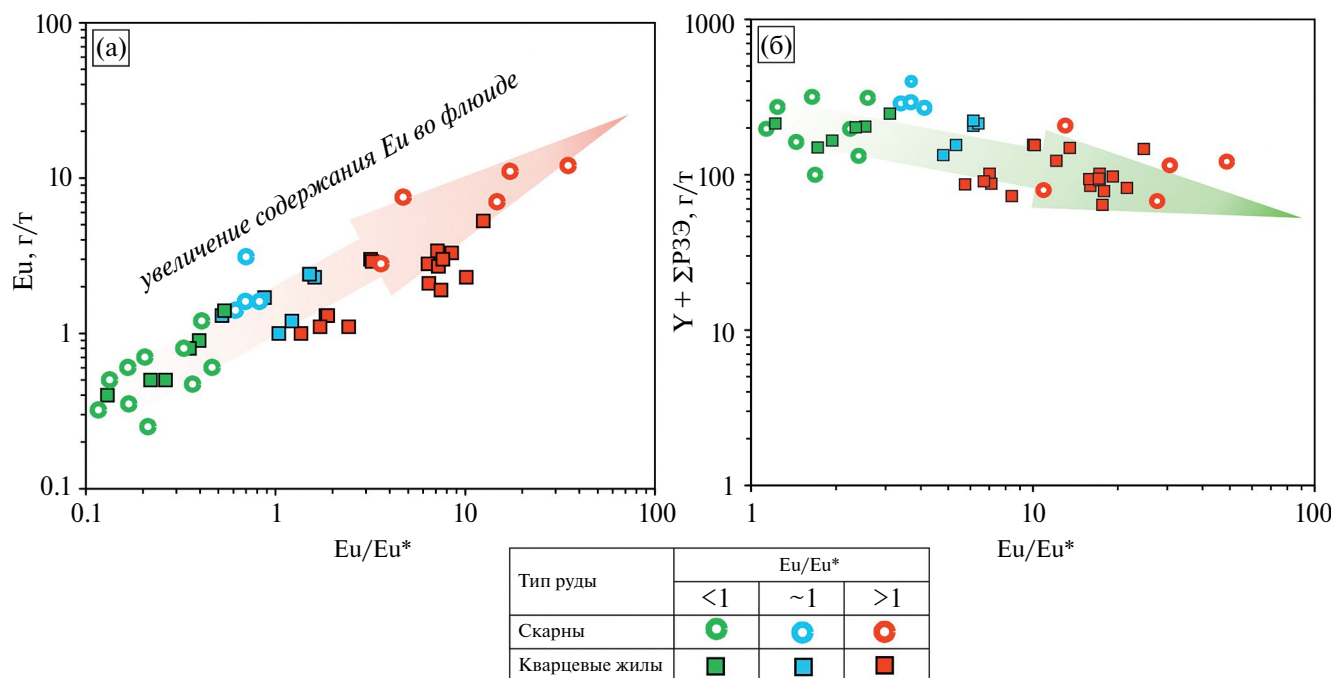
Вполне ожидаемо, что и отношение легких к тяжелым РЗЭ в ходе эволюции гидротермального флюида будет возрастать (фиг. 10а). Наблюдаемое при этом заметное уменьшение концентрации Y в шеелите (фиг. 10б), а также существенное деплетирование ТРЗЭ в “раннем” шеелите (тип 1) (фиг. 7а, б) подтверждает высказанное предположение о возможном влиянии кристаллизации скарновых минералов (пироксен, амфибол, гранат) на фракционирование редкоземельных элементов в гидротермальной системе.

Суммируя все вышесказанное, мы заключаем, что инверсия европиевой аномалии и увеличение ее численного значения происходит не из-за смены окислительных условий на восстановительные в гидротермальной рудообразующей системе, а за счет обогащения флюида Eu (Eu^{2+} в восстановительных обстановках) в процессе фракционирования и в результате высвобождения Eu при изменении плагиоклаза на поздних стадиях минералообразования. Это наглядно подтверждается увеличением концентрации европия в шеелите поздних генераций, ростом $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ (отражает Eu/Eu* в шеелите) отношения на фоне снижения суммарного содержания РЗЭ и Y (фиг. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скарновое W-Cu-Bi-Au месторождение Восток-2 имеет сложное строение, сложено многостадийными скарновыми минеральными ассоциациями, осложненными наложенными метасоматическими преобразованиями. Выделено два доминирующих типа руд – минерализованные скарны и шеелит-кварц-сульфидные жилы. Руды отличаются текстурно-структурными характеристиками, минеральным составом и геохимическими характеристиками.

Комплексное (КЛ, микрозондовый анализ, LA-ICP-MS) исследование шеелита показало, что его зерна имеют сложное, неоднородное внутреннее строение, связанное с вариациями примесного состава. Так, на основании формы и характера редкоземельных спектров, значения Eu/Eu*, суммарного содержания РЗЭ было выделено три типа шеелита, которому отвечают различные друг от друга зоны внутреннего строения. Первому типу шеелита соответствуют темные (КЛ) консолидированные ядра и блоки, в них наблюдаются умеренные суммарные концентрации



Фиг. 12. Изменение величины Eu/Eu^* в шеелите из руд месторождения Восток-2: а – диаграмма $\text{Eu}-\text{Eu}/\text{Eu}^*$, б – диаграмма $\text{Y} + \Sigma \text{PЗЭ}-\text{Eu}/\text{Eu}^*$.

РЗЭ ($\Sigma = 133.5$ г/т), исключительно отрицательные значения Eu/Eu^* , а в редкоземельных спектрах проявлено деплетирование ТРЗЭ. Второму типу шеелита соответствуют ритмично-полосчатые (КЛ) промежуточные зоны с относительно повышенным уровнем концентрации РЗЭ ($\Sigma = 142.3$ г/т), близкие к пологим редкоземельным спектрам, и отсутствие европиевой аномалии. Третий тип шеелита отвечает светлой (КЛ) внешней зоне зерен, для которой характерно наиболее низкое содержание РЗЭ ($\Sigma = 83.2$), на графиках редкоземельных спектров проявлено деплетирование СРЗЭ, а также положительная европиевая аномалия. Выделенные типы шеелита имеют идентичные характеристики для зерен из скарнов и из кварцевых жил, за исключением различий в механизме вхождения РЗЭ в структуру минерала: для шеелита из кварцевых жил преобладает гетеровалентный изоморфизм ($\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{PЗЭ}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$), а для скарнового шеелита более характерен изоморфизм с образованием вакансий ($3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{PЗЭ}^{3+} + \square$ (вакансия)).

Из схожей формы редкоземельных спектров шеелита и выдержанного Ho/Y отношения следует, что в процессе минералообразования отсутствовало смешение флюидов различной природы, в том числе с метеорными водами. Из этого

вытекает, что все наблюдаемые физико-химические вариации (внутреннее строение шеелита, содержание примесей, различие в значениях Eu/Eu^* , форма редкоземельных спектров) являются результатом эволюции единого рудообразующего флюида.

От первого типа шеелита к третьему наблюдается общий тренд снижения концентраций РЗЭ и закономерное увеличение значения Eu/Eu^* . Совместно с характером внутреннего строения зерен данный факт позволяет выдвинуть предположение о временном взаимоотношении трех типов шеелита: первый – наиболее ранний, второй – промежуточный, третий – поздний. Выявленные низкие концентрации примеси Мо в составе шеелита указывают на восстановительные условия минералообразования.

Содержание микропримесных элементов в составе шеелита зависит не только от условий минералообразующей среды, но и от совместной кристаллизации других минералов, которые способны избирательно обогащаться теми или иными элементами. Так, деплетирование ТРЗЭ в редкоземельных спектрах раннего шеелита (первый тип) может быть связано с одновременной кристаллизацией граната, а обеднение СРЗЭ и ТРЗЭ в поздних шеелитах (второй и третий тип) интерпретируется в пользу совместной

кристаллизации амфибола и граната. Показано, что инверсия Eu/Eu^* происходит не за счет смены окислительных условий на восстановительные, а за счет повышения содержания Eu (Eu^{2+} в восстановительных обстановках) на фоне общего падения уровня концентраций P3Э и Y . Предполагается, что данный эффект связан с высвобождением Eu при замещении плагиоклаза на поздних стадиях минералообразования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400237-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Апельцин Ф.Р., Кудрин В.С., Кудрина М.А. и др. Некоторые аспекты генезиса скарново-шеелитовых месторождений Приморья // Металлогения олова и вольфрама Дальнего Востока. Владивосток, 1983. С. 105–118.
- Гвоздев В.И. Рудно-магматические системы скарново-шеелит-сульфидных месторождений Востока России: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Владивосток: ДВГИ, 2007. 54 с.
- Гладков Н.Г., Ефремова С.В., Коваленко В.И., Коваль П.В., Осипов М.А., Руб А.К., Руб М.Г., Рязанцева М.Д., Шерхан О., Якимов В.М., Ярмолюк В.В. Рудность магматических ассоциаций. М.: Наука, 1988. 231 с.
- Коваленкер В.А., Плотинская О.Ю., Киселева Г.Д., Минервина Е.А., Борисовский С.Е., Жиличева О.М., Языкова Ю.И. Шеелит скарново-порфирового Cu-Au-Fe месторождения Быстринское (восточное Забайкалье, Россия): генетические следствия // Геология руд. месторождений. 2019. Т. 61. № 6. С. 67–88.
<https://doi.org/10.31857/S0016-777061667-88>
- Плотинская О.Ю., Бакшеев И.А., Минервина Е.А. Распределение P3Э в шеелите золото-порфирового месторождения Юбилейное (ю. Урал) по данным LA-ICP-MS // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 4. С. 401–410.
<https://doi.org/10.1134/S0016777018040020>
- Руб М.Г., Павлов В.А., Гладков Н.Г., Яшухин О.И. Оловоносные и вольфрамоносные гранитоиды некоторых регионов СССР. М.: Наука, 1982. 259 с.
- Соловьев С.Г. Типы распределения редкоземельных элементов в шеелитах скарновых месторождений // Докл. АН. 1999. Т. 365. № 1. С. 104–107.
- Соловьев С.Г. Металлогения фанерозойских скарновых месторождений вольфрама. М.: Научный мир, 2008. 361 с.
- Соловьев С.Г., Кривошеков Н.Н. Скарновое золото-полиметалльно-вольфрамовое месторождение Восток 2 (центральный Сихотэ-Алинь, Россия) // Геология руд. месторождений. 2011. Т. 53. № 6. С. 543–568.
- Степанов Г.Н. Минералогия, петрография и генезис скарново-шеелит-сульфидных месторождений Дальнего Востока. М.: Наука, 1977. 170 с.
- Ханчук А.И. Палеогеодинамический анализ формирования рудных месторождений Дальнего Востока России // Рудные месторождения континентальных окраин. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 5–34.
- Ханчук А.И., Голозубов В.В., Мартынов Ю.А., Симаненко В.П. Меловые и палеогеновые трансформационные окраины континентов (калифорнийский тип). Дальний Восток России // Тектоника Азии, 1997. С. 240–243.
- Хетчиков Л.Н., Пахомова В.А., Гвоздев В.И., Журавлев Д.З. Возраст оруденения и некоторые особенности генезиса скарново-шеелит-сульфидного месторождения Восток-2 в Центральном Сихотэ-Алине // Руды и металлы, 1999. № 2. С. 30–36.
- Brugger J., Bettiol A., Costa S., Lahaye Y., Bateman R., Lambert D.D., Jamieson D.N. Mapping REE distribution in scheelite using luminescence // Mineral. Mag. 2000. V. 64. № 5. P. 891–903.
<https://doi.org/10.1180/002646100549724>
- Brugger J., Etschmann B., Pownceby M., Liu W., Grun-dler P., Brewe D. Oxidation state of europium in scheelite: Tracking fluid–rock interaction in gold deposits // Chemical Geology. 2008. V. 257. P. 26–33.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.003>
- Chen J., Wang R.-C., Zhu J.-C., Lu J.-J., Ma D.-S. Multiple-aged granitoids and related tungsten-tin mineralization in the Nanling Range, South China // Science China Earth Sciences. 2013. V. 56. № 12. P. 2045–2055.
<https://doi.org/10.1007/s11430-013-4736-9>
- Ghaderi M., Palin J.M., Campbell I.H., Sylvester P.J. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia // Econ. Geol. 1999. V. 94. P. 423–437.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.94.3.423>
- Götze J., Schertl H.-P., Neuser R.D., Kempe U., Hanchar J.M. Optical microscope-cathodoluminescence (OM–CL) imaging as a powerful tool to reveal internal textures of minerals // Mineral. Petrol. 2013. V. 107. P. 373–392.
<https://doi.org/10.1007/s00710-012-0256-0>

- Henderson P.* The Book of Rare Earth Element Geochemistry. London.: Elsevier, 1984. 510 p.
- 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.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00027-7)
- Linnen R.L., William-Jones A.E.* Evolution of aqueous-carbonic fluids during contact metamorphism, wall-rock alteration, and molybdenite deposition at Trout Lake, British Columbia // *Econ. Geol.* 1990. V. 85. № 8. P. 1840–1856.
<https://doi.org/10.2113/gsecongeo.85.8.1840>
- Lipin B.R., McKay G.A.* Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements. Berlin.: De Gruyter. 1989. 348 p.
<https://doi.org/10.1515/9781501509032>
- Liu B., Kong H., Wu Q.-H., Chen S.-F., Li H., Xi X.-S., Wu J.H., Jiang H.* Origin and evolution of W mineralization in the Tongshanling Cu–polymetallic ore field, South China: Constraints from scheelite microstructure, geochemistry, and Nd–O isotope evidence // *Ore Geol. Rev.* 2022. V. 143. № 104764.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104764>
- Liu B., Wu Q.-H., Li H., Evans N.J., Wu J.-H., Cao J.-Y., Jiang J.-B.* Fault-fluid evolution in the Xitian W–Sn ore field (South China): Constraints from scheelite texture and composition // *Ore Geol. Rev.* 2019. V. 114. P. 113–136.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103140>
- MacRae C.M., Wilson N.C., Brugger J.* Quantitative cathodoluminescence mapping with application to a Kalgoorlie scheelite // *Microsc. Microanal.* 2009. № 15. P. 222–230.
<https://doi.org/10.1017/S1431927609090308>
- Poulin R.S., Kontak D.J., McDonald A.M., McClenaghan M.B.* Assessing scheelite as an ore-deposit discriminator using its trace-element and REE chemistry // *Can. Mineral.* 2018. V. 56. № 3. P. 265–302.
<https://doi.org/10.3749/canmin.1800005>
- Poulin R.S., McDonald A.M., Kontak D.J., McClenaghan M.B.* On the relationship between cathodoluminescence and the chemical composition of scheelite from geologically diverse ore-deposit environments // *Can. Min.* 2016. V. 54. № 5. P. 1147–1173.
<https://doi.org/10.3749/canmin.1500023>
- Rempel K.U., Williams-Jones A.E., Migdisov A.A.* The partitioning of molybdenum (VI) between aqueous liquid and vapour at temperatures up to 370 C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009. V. 73. № 11. P. 3381–3392.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.03.004>
- Shoji T., Sasaki N.* Fluorescent color and X-ray powder data of synthesized scheelite–powellite series as guides to determine its composition // *Mining Geology*. 1978. V. 28. № 156. P. 397–404.
<https://doi.org/10.11456/shigenchishitsu1951.28.397>
- Soloviev S.G., Kryazhev S.G.* Geology, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Skrytoe reduced-type W skarn and stockwork deposit, Sikhote-Alin, Russia // *Mineral. Deposita*. 2017. V. 52. P. 903–928.
<https://doi.org/10.1007/s00126-016-0705-5>
- Soloviev S.G., Kryazhev S.G., Dvurechenskaya S.S.* Geology, mineralization and fluid inclusion characteristics of the Vostok-2 reduced W-Cu skarn and Au-W-Bi-As stockwork deposit, Sikhote-Alin, Russia // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 86. P. 338–365.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.029>
- Soloviev S.G., Kryazhev S.G., Dvurechenskaya S.S.* Geology, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Lermontovskoe reduced-type tungsten (\pm Cu, Au, Bi) skarn deposit, Sikhote-Alin, Russia // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 89. P. 15–39.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.002>
- Song G., Cook N.J., Li G., Qin K., Ciobanu C.L., Yang Y., Xu Y.* Scheelite geochemistry in porphyry-skarn W–Mo systems: A case study from the Gaojiabang Deposit, East China // *Ore Geol. Rev.* 2019. V. 113. № 103084.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103084>
- Song G.X., Qin K.Z., Li G.M., Noreen J.E., Li X.H.* Mesozoic Magmatism and Metallogeny in the Chizhou Area, Middle-Lower Yangtze Valley, SE China: Constrained by Petrochemistry, Geochemistry and Geochronology // *J. Asian Earth Sci.* 2014. V. 91. P. 137–153.
<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2014.04.025>
- Sun K., Chen B.* Implications for the W–Cu–Mo polymetallic mineralization of the Shimensi deposit, South China // *Am. Min.* 2017. V. 10. № 5. P. 1114–1128.
<https://doi.org/10.2138/am-2017-5654>
- Sun K., Chen B., Deng J.* Ore genesis of the Zhuxi supergiant W–Cu skarn polymetallic deposit, South China: Evidence from scheelite geochemistry // *Ore Geol. Rev.* 2019. V. 107. P. 14–29.
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.02.017>
- Sun S.S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications on mantle composition and processes // *Geol. Soc. Spe Publ.* 1989. V. 42. P. 313–345.
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19>
- Zeng Z.G., Li C.Y., Liu Y.P., Tu G.Z.* REE Geochemistry of scheelite of two genetic types from Nanyangtian, Southeastern Yunnan // *Geol. Geochem.* 1998. V. 26. P. 34–38.
- Zhao Z.G., Gao L.M.* Discussion about Standardization of Methods to Calculate δ Eu, δ Ce. // *Reporting of Standardization*. 1998. V. 19. № 5. P. 23–25.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SCHEELITE FROM THE VOSTOK-2 Au-Bi-Cu-W SKARN DEPOSIT (PRIMORSKY KRAI)

A. E. Keshikov^{a, *}, P. A. Nevolko^a, D. V. Bondarchuk^b

^a*VS Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
3 Koptiyuga Avenue, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*LLC "Nornickel Technical Services", Saint Petersburg, Russia*

**e-mail: keshikovae@igm.nsc.ru*

The scheelite (CaWO_4) is main ore mineral from the Vostok-2 reduced skarn type deposit, which located in Primorie region (Russia) and connected with the Sikhote-Alin central fault. By mineral composition and geochemical characteristics ore rocks were divided into two most common types: skarns and quartz-veins. This study presented results of complex (mineragraphy, cathodoluminescence (CL), electron-probe microanalysis (EPMA), laser-ablation inductively-connected plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS)) researching of scheelite. These parameters for scheelite like inner structure, illumination character in CL and UV, contents of micro- and macroimpurities, Eu/Eu^* value, REE spectral shape are crucial indicators of the conditions of mineralization. These signs allowed to identify different mechanism of REE entering in scheelite from skarns and quartz-veins ($3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{REE}^{3+} + \square$ and $\text{Ca}^{2+} + \text{W}^{6+} \leftrightarrow \text{REE}^{3+} + \text{Nb}^{5+}$ where \square is vacancy in the Ca site). By distribution specific of REE three types of scheelite were identified and their temporal relationships were established. Because scheelite inherits REE characteristics from mineral-forming environment some conclusions were shown: evolution of the ore-forming fluid, pulsation nature of the substance's intake and its single source, and reductive conditions of mineralization were proved for the deposit as a whole.

Keywords: Vostok-2, Primorie region, reduced skarns, scheelite, typomorphism, REE, indicator mineral, geochemistry