УДК: 553.411.9

## ШЕЕЛИТ СКАРНОВО-ПОРФИРОВОГО Си-Au-Fe МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЫСТРИНСКОЕ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ, РОССИЯ): ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

# © 2019 г. В.А. Коваленкер<sup>1,\*</sup>, О.Ю. Плотинская<sup>1</sup>, Г.Д. Киселева<sup>1</sup>, Е.А. Минервина<sup>1</sup>, С.Е. Борисовский<sup>1</sup>, О.М. Жиличева<sup>1</sup>, Ю.И. Языкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН Россия, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35 \*E-mail: kva@igem.ru

> Поступила в редакцию 8.07.2018 г. После доработки 4.07.2019 г. Принята к публикации 19.08.2019 г.

Рассмотрены первые результаты изучения (методы минераграфии, катодолюминесценции (CL), рентгеноспектрального микроанализа (ЕРМА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-ICPMS)) шеелита из кварц-молибденитовой и кварц-карбонатсульфидной жильно-прожилковой (порфировый тип), а также кварц-магнетит-сульфидной гнездово-вкрапленной (скарновый тип) минерализаций скарново-порфирового Cu-Au-Fe-месторождения Быстринское (Восточное Забайкалье) — одного из наиболее крупных золотомедных порфировых объектов России. Установлено, что шеелит, не являясь главным минералом руд месторождения, встречается практически повсеместно, что дает возможность выявлять его ключевые признаки, отражающие специфику генезиса, как разнотипной минерализации, так и месторождения в целом. Показано, что шеелит из разных типов рудной минерализации обладает четко детерминированными индивидуальными характеристиками, отчетливо различаясь распространенностью, ансамблями ассоциированных минералов, цветом катодолюминесценции и флуоресценции в УФ-свете, составом и концентрациями макро- и микроэлементов, а также характером спектров РЗЭ. Эти отличительные особенности свидетельствуют о существенном несходстве условий формирования изученных типов руд и обнаруживают зависимость от физико-химических и композиционных параметров минералообразующей среды, что позволяет рассматривать шеелит как принципиально важный генетический индикатор эволюции обстановок минералообразования. Ключевое значение при этом имеют концентрации в шеелите Мо, тип и форма РЗЭ-спектров, которые в целом определяются как унаследованием химизма минералообразующих флюидов и особенностями изоморфного вхождения РЗЭ в структуру минерала, так и вариациями окислительно-восстановительных свойств минералообразующего флюида.

*Ключевые слова:* шеелит, типоморфизм, генетические особенности, медно-порфировый тип, золото, REE, лазерная абляция, редкие элементы, Забайкалье, скарны, геохимия

DOI: https://doi.org/10.31857/S0016-777061667-88

#### ВВЕДЕНИЕ

Известно (Hedenquist *et al.*, 1998; Sillitoe, 2010), что порфировые рудообразующие системы способны генерировать разнообразные типы рудной минерализации: собственно порфировый, скарновый, эпитермальный, а также метасоматический, развивающийся по карбонат-содержащим породам (carbonate-replacement). Мы такие системы называем порфирово-эпитермальными (Kovalenker, 2003), подчеркивая при этом, что в разных системах экономическая значимость тех или иных типов минерализаций в зависимости от конкретных геологических и физико-химических условий может сильно варьировать, вплоть до отсутствия некоторых из них. В месторождениях порфировых систем в настоящее время сосредоточена основная доля мировых ресурсов Re, около трех четвертей Cu, половина Mo, пятая часть Au, заметные количества Ag, Pd, Te, Se, Bi, Zn, Pb и других стратегических металлов (Seedorff *et al.*, 2005; Sillitoe, 2010). При этом значительная часть продуцируемых такими системами ресурсов сконцентрирована в относительно небольшом числе крупных и суперкрупных месторождений (Бортников и др., 2016; Коваленкер, 2006; Cooke et al, 2005; Sillitoe, 2002). К таковым относится и расположенное в Восточном Забайкалье скарново-порфировое Cu-Au-Fe месторождение Быстринское (Быстринское..., 2002; Коваленкер и др., 2016; Шевчук и др., 2010), которое наряду с месторождениями Малмыж (Приамурье) и Песчанка (Чукотка) принадлежит к числу наиболее крупных Си-Аи-порфировых рудных полей России.

Обнаружение крупных месторождений порфирового семейства рассматривается как одна из ключевых целей геологоразведочных работ (Cooke et al., 2017), поэтому совершенно естественно стремление исследователей выявить их характерные признаки – особенности геодинамического режима, магматизма, минералого-геохимической специфики руд и околорудных метасоматитов, флюидного режима и условий формирования, а также источников флюидов и рудного вещества, которые являются определяющими элементами и генетических, и прогнозно-поисковых моделей (Seedorff et al., 2005; Sillitoe, 2002; 2010). Отличительной тенденцией последнего времени является привлечение для этого результатов изучения особенностей элементного состава (типохимизма) обширного круга минералов, которые могут быть использованы или как регистраторы вариаций условий минералообразования, или как маркеры векторинга и потенциальной продуктивности, или же как прямые индикаторы потенциально продуктивных на порфировые системы магматических комплексов (Cooke et al., 2017).

Одним из таких минералов является шеелит (CaWO<sub>4</sub>), многочисленные исследования химического состава которого в разнообразных, включая порфировый и скарновый, типах месторождений показали, что содержания в нем микроэлементов и их вариации находятся в зависимости от источника, состава и физико-химических параметров минералообразующих флюидов. Было также продемонстрировано, что характер распределения РЗЭ в шеелите дает возможность количественно реконструировать изменяющиеся физико-химические условия рудообразования, величина Sr/Moотношения может служить в качестве индикатора глубинности формирования месторождений, а высокие концентрации Мо – фиксировать окисленные условия минералообразующей среды (Бортников и др., 2007; Кожугет, Монгуш, 2016; Плотинская и др., 2018; Ghaderi et al., 1999; Dostal et al., 2009; Fu et al., 2017; Hazarika et al., 2016; Kempe, Oberthur, 1997; Poulin et al., 2018; Song et al.,2014; Sun, Chen, 2017; и др.).

Детальные исследования шеелита месторождения Быстринское ранее не проводились. Между тем, не относясь к числу главных рудных минералов этого месторождения, он распространен практически на всех его участках и в разных типах рудной минерализации. Кроме того, месторождение Быстринское является одним из редких мировых примеров сонахождения минералов вольфрама, характеризующихся разновалентным состоянием этого элемента: не только W<sup>6+</sup> в шеелите (CaWO<sub>4</sub>) и ферберите (FeWO<sub>4</sub>), но и  $W^{4+}$  – в тунгстените (WS<sub>2</sub>), что позволяет использовать эти минералы в качестве индикаторов изменения окислительновосстановительных условий минералообразования.

Здесь обсуждаются результаты сравнительного комплексного изучения макро- и микроэлементного, включая РЗЭ, состава шеелита месторождения Быстринское, полученные нами с использованием традиционных минераграфических и современных (CL, LA-ICP-MS, EPMA и SEM-EDS) аналитических методов. На наш взгляд, в совокупности с ранее выявленными типоморфными характеристиками молибденита (Коваленкер и др., 2018) рассмотренные здесь разнообразные данные по шеелиту дают возможность акцентировать внимание на ключевых признаках, которые отражают специфику генезиса разнотипной минерализации и месторождения в целом и являются важными элементами генетических и прогнознопоисковых моделей.

#### КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИИ БЫСТРИНСКОЕ

Сведения о геотектоническом положении, геологии, магматизме и металлогении региона, а также минералогии и геохимии руд месторождений Восточного Забайкалья ранее были достаточно подробно изложены в ряде публикаций (Берзина и др., 2013; Быстринское..., 2002; Зоненшайн и др., 1990; Зорин и др., 1998; Коваленкер и др., 2011, 2016, 2018; Таусон и др., 1985; Федорова, Чернышева, 2009; Чернышева и др., 2007; Шевчук и др., 2010; Zorin *et al.*, 2001; Вегzina *et al.*, 2014; и др.). Поэтому здесь мы ограничимся кратким изложением наиболее существенной информации, касающейся собственно скарново-порфирового Си-Аи-Fe месторождения Быстринское.

Быстринское месторождение расположено в юго-восточной части (51°32' с.ш., 118°38' в.д.) Восточного Забайкалья. Регион характеризуется тектоникой растяжения, развитием высоко-калиевого (шошонитового) магматизма (Таусон и др., 1985) и рассматривается как пространственно совмещенная с ареалом позднемезозойского внутриплитного магматизма окраина Монголо-Охотского пояса, развивавшаяся в зоне палеосубдукции в обстановке коллизии континентов при закрытии Монголо-Охотского океана (Зоненшайн и др., 1990; Зорин и др., 1998; Zorin et al., 2001; Ярмолюк и др., 2013). Металлогения региона определяется многочисленными месторождениями и проявлениями Mo, W, Cu, Au, Ag, Pb, Zn, Sn, F и U, которые пространственно и во времени ассоциировали с мезозойским известково-щелочным и щелочным магматизмом, последовавшим за постколлизионным рифтингом в поздней юре и раннем мелу (Zorin, 1999).

Быстринское месторождение является наиболее экономически важным среди порфировых и эпитермальных месторождений (Бугдаинское, Шахтаминское, Култаминское, Лугоканское, Новоширокинское и др.) Восточного Забайкалья (Шевчук и др., 2010). Оно локализовано в пределах вулкано-купольной структуры центрального типа. По данным (Быстринское..., 2002; Шевчук и др., 2010), в ее строении принимают участие карбонатные образования нижнего кембрия, терригенно-карбонатные отложения среднего девона, средне-верхнедевонские алевролиты, раннеюрские песчаники, алевролиты и аргиллиты, которые прорваны плутоническими и субвулканическими магматическими телами диоритов, диорит-гранодиоритов, гранитов и их порфировых разностей. Центром структуры является интрузивный массив диоритов площадью примерно 3 × 4 км, относимый к ранней фазе шахтаминского комплекса (J<sub>2-3</sub>) (фиг. 1).

Основные разведанные запасы руд месторождения сосредоточены в зоне гранат-пироксеновых и магнетитовых скарнов мощностью до 300-400 м, развитых вдоль контакта магматических и терригенно-карбонатных осадочных пород (Шевчук и др., 2010). В пределах зоны располагаются четыре основных участка месторождения с промышленными рудами: Верхне-Ильдиканский, Малый Медный Чайник, Южно-Родственный и Быстринский-2 (фиг. 1). Наиболее значимыми из них являются Верхне-Ильдиканский и Быстринский-2, чьи комплексные сульфидно-магнетитовые Си-Аи руды в скарнах (0.3-16 мас.% Cu, 42-49 мас.% Fe, 0.12-0.42 мас.% WO<sub>3</sub>, 0.054-0.23 мас.% Мо, 0.1-36 г/т Au, 0.2-34.4 г/т Аg; Быстринское..., 2002) имеют первостепенное промышленное значение и в настоящее время отрабатываются открытым способом. Руды характеризуются массивными, прожилково-вкрапленными и гнездовыми текстурами и преимущественно представлены золото-халькопиритовой с переменными количествами магнетита, пирротина и пирита, а также менее распространенными и развитыми локально молибденовой, вольфрамовой и полиметаллической минерализациями. Этот тип руд мы условно называем скарновым, хотя более позднее по отношению к собственно скарнам время формирования рудной минерализации у нас не вызывает сомнений. Приуроченная, главным образом, к верхней части субвулканических даек и штоков кварцсульфидная жильно-прожилковая минерализация, отнесенная к порфировому типу, пока недостаточно изучена и вследствие относительно низких концентраций металлов (Си: 0.2-0.33 мас.%, Аи: 0.4-0.7 г/т; Шевчук и др., 2010) играет подчиненную роль. Также к порфировому типу минерализации на основании РТС-параметров минералообразующих флюидов (Крылова и др., 2017) мы причисляем зафиксированные в канавах 12, 40 и 41 малосульфидные кварц-молибденитовые жилы и прожилки, зона развития которых трассируется с СЗ на ЮВ практически через всю площадь месторождения (фиг. 1).

В рудах месторождения установлено более 90 гипогенных рудных минералов (Коваленкер и др., 2016). Наиболее широко распространены магнетит, халькопирит, пирит и пирротин. Менее развиты молибденит, шеелит и вольфрамит (ферберит), хотя в отдельных участках их скопления играют заметную роль. Реже, и обычно в виде мелких включений, отмечаются арсенопирит, марказит, галенит, сфалерит, блеклые руды, валлериит, минералы системы Co-Ni-Fe-As-S, самородное золото, спорадически встречаются микровключения Cu-Pb-Bi-As-Sb-сульфосолей и Ві-сульфотеллуридов, а также тунгстенита, минералов РЗЭ и U-Th. Наложение сульфидов на скарны, а также формирование руд порфирового типа связывается с внедрением субвулканических порфировых штоков и даек второй фазы шахтаминского интрузивного комплекса, с которым ассоциировали и формирование руд, и развитие апоскарновых тремолит-хлорит-кварц-эпидотовых и кварц-кальцит-хлоритовых изменений.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Свойства и элементный состав шеелита Быстринского месторождения исследовались в Центре коллективного пользования (ЦКП) "ИГЕМаналитика" методами катодолюминесценции (CL), рентгеноспектрального микроанализа (ЕРМА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-ICP MS). Предварительно образцы были изучены методами минераграфии, в т.ч. с просмотром и фотографированием в ультрафиолетовом свете под микроскопом. Для определения состава РЗЭ в валовых пробах привлекался метод масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS).

Катодолюминесценция (CL) шеелита исследовалась на рентгеновском микроанализаторе MS-46 "Cameca" (аналитик О.М. Жиличева), оптическая система которого модернизирована и адаптирована под CCD-цифровую камеру высокого разрешения фирмы "Видеоскан" (Россия) модель 285/Ц/П-USB (SONY ICX285AQ, цветная, ТЭохлаждаемая) с управляющим ПО – "Videoscan Viewer". Использована разработанная в ООО "Глаукон" (Россия) схема, которая позволяет получать изображения катодолюминесценции в реальных цветах и подвергать их дальнейшей математической обработке. Регистрация ЦКЛ шеелита проводилась в режиме растра 300 × 300 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 5 нА.



**Фиг. 1.** Схематическая геологическая карта месторождения Быстринское (а) и разрез по линии АБ через участок Верхне-Ильдиканский (б). По (Природные ресурсы..., 2002) с изменениями и дополнениями.

1 – Нерчинскозаводский комплекс, поздняя юра, дайки базальтов, андезитов, лампрофиров; 2–4 – Шахтаминский комплекс, средняя-поздняя юра: 2 – гранодиорит-порфиры, 3 – диоритовые порфириты, 4 – диориты; 5 – Шадоронский комплекс, средняя-поздняя юра, андезибазальты, базальты, их туфы, субвулканические тела андезитов, андезит-дацитов, дацитов; 6 – государевская свита, нижняя юра, песчаники, алевролиты, аргиллиты, конгломераты; 7 – ильдиканская свита, средний девон: а – песчаники, б – алевролиты, в – известняки; 8 – быстринская свита, нижний кембрий: а – известняки, б – доломиты; 9 – скарны (а) и скарнированные породы (б); 10 – зоны калишпатизации; 11 – разломы: а – установленные, б – предполагаемые; 12 – скважины на карте (а) и на разрезе (б); 13 – участки с промышленным оруденением (I – Верхне-Ильдиканский; II – Малый Медный Чайник, III – Южно-Родственный, IV – Быстринский-2); 14 – положение изученных образцов; 15 – предполагаемое положение зоны жильно-прожилковой кварц-молибденитовой минерализации.

Время экспозиции одного кадра в режиме сканирования составляло 50 с.

Элементный состав шеелита и ассоциированных с ним минералов определялся на электронно-зондовых микроанализаторах JEOL JXA-8200 ("ЦКП ИГЕМ-аналитика" аналитики С.Е. Борисовский и В.И. Таскаев) и JEOL JXA 8530FE (Институт наук о Земле CAH – ESI SAS, Banská Bystrica, аналитик Т. Mikuš). Анализ проводился по стандартным методикам: ускоряющее напряжение 15-20 кВ. Сила тока зонда (при его диаметре 1 мкм) на цилиндре Фарадея составляла 20 нА. Время экспозиции при анализе основных элементов 10-20 сек, на элементы-примеси – до 50 сек. Аналитическими линиями служили: Калиния (Si, Na, Mg, Cu, Co, Ni, Mn, Fe, S, Zn, Ca, Al, P, Cl, F), La-линия (As, Sb, Cd, Sr, Mo, Ag, Te, Se, In, W), Мα-линия (Pb, Bi, Ba, Hg). В качестве стандартов применялись чистые элементы, минералы и соединения известного состава. Расчет поправок осуществлялся по методу ZAF с использованием программы фирмы JEOL.

Химический состав сульфидов и других сопровождающих шеелит минералов также анализировался с использованием энергодисперсионного микроанализа (СЭМ JSM-5610LV (JEOL) с ЭДС INCA (Oxford Instruments Analytical) с программным обеспечением INCA Energy 450; аналитик Н.В. Трубкин). Ускоряющее напряжение – 25 кэВ, время измерения — 100 с, время обработки рентгеновского сигнала – 6 с. Внутренние стандарты – минералы и соединения с известным составом. Коррекция учета матрицы проводилась по процедуре XPP, учитывающей достоинства методов ZAF и Phi-Rho-Z. Предел обнаружения: ~0.п мас.% для легких химических элементов, и 0.0п мас.% – для тяжелых. Точность анализа (при 20) соответствовала вероятности 95%. Результаты анализов нормировались.

Микроэлементный состав шеелита изучался методом масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой и лазерным пробоотбором (LA-ICPMS) на квадрупольном массспектрометре Thermo XSeries 2 с лазерной приставкой New Wave Research 213 (аналитик Е.А. Минервина) при следующих параметрах: мощность излучения лазера 15–16 Дж, частота 10 Гц; анализ проводился точками и профилями, диаметр лазера 60–70 мкм. Были проанализированы следующие изотопы: <sup>23</sup>Na, <sup>24</sup>Mg, <sup>29</sup>Si, <sup>43</sup>Ca, <sup>45</sup>Sc, <sup>47</sup>Ti, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>57</sup>Fe, <sup>65</sup>Cu, <sup>85</sup>Rb, <sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>90</sup>Zr, <sup>93</sup>Nb, <sup>95</sup>Mo, <sup>133</sup>Cs, <sup>137</sup>Ba, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>159</sup>Tb, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>169</sup>Tm, <sup>172</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, <sup>178</sup>Hf, <sup>181</sup>Ta, <sup>182</sup>W, <sup>208</sup>Pb, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U. В качестве внутреннего стандарта использовался Са, внешними стандартами служили NIST SRM 612 и 610. Более детально методика охарактеризована в (Плотинская и др., 2018).

Редкоземельные элементы в образцах пород определялись методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре Thermo X<sup>II</sup> – Series (аналитик Я.В. Бычкова) по методикам, подробно описанным в (Бычкова и др., 2016).

# ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ШЕЕЛИТА

Элементный состав шеелита и его свойства изучены в 4 образцах, локализация и краткие сведения о которых приведены в табл. 1.

Обр. 17/07 представляет наиболее раннюю кварц-молибденитовую жильно-прожилковую минерализацию, отнесенную к порфировому типу на основе данных изучения ФВ (Крылова и др. 2017). Шеелит здесь встречается относительно редко и приурочен к интерстициям, микротрещинам и другим мелким неоднородностям в кварце. Форма кристаллов в основном неправильная, с извилистыми очертаниями, в отдельных случаях с хорошо выраженной огранкой. Размер кристаллов от 10 мкм до 1 мм. В ряде случаев шеелит тесно ассоциирует с повеллитом (фиг. 2а), видимо, имеющим гипергенное происхождение, поскольку обнаружены псевдоморфозы этого минерала по молибдениту с участием гетита. Кроме шеелита в образце 17/07 ранее (Коваленкер и др., 2018) были выявлены фторапатит, барит, ряд минералов РЗЭ, U и Th, из которых только апатит образует относительно крупные (до сотен мкм) выделения.

| № п/п | № обр.       | Место отбора образца                                    | Тип минерализации  |
|-------|--------------|---|--|
| 1     | By-17/07     | Участок Малый Медный<br>Чайник, канава 41               | Жильно-прожилковая кварц-молибденитовая минерализация,<br>зона развития которой трассируется с СЗ на ЮВ практиче-<br>ски через всю площадь месторождения, представлена редкими<br>гнездовидными скоплениями в кварце молибденита, с которым<br>ассоциируют шеелит, апатит, монацит, циркон, минералы РЗЭ,<br>Pd, Bi и Te |
| 2     | By-107/19.2  | Участок Верхне-Ильдикан-<br>ский, скв. 107, гл. 19.2 м  | Золотоносные кварц-карбонат-сульфидные (пирит, халькопи-<br>рит, теннантит, арсенопирит, кобальтин) прожилки и жилы,<br>содержащие шеелит и ферберит   |
| 3     | By-107/28.9  | Участок Верхне-Ильдикан-<br>ский, скв. 107, гл. 28.9 м  | Золотоносные кварц-карбонат-сульфидные (халькопирит, пирит, сфалерит, теннантит) прожилки и жилы, содержащие ше-елит и тунгстенит  |
| 4     | By-107/294.3 | Участок Верхне-Ильдикан-<br>ский, Скв. 107, гл. 294.3 м | Сульфидная гнездово-вкрапленная пирит-пирротин-халькопи-<br>ритовая минерализация с магнетитом, шеелитом, молибдени-<br>том, Co-Ni-Fe-сульфидами и арсенидами, самородным Au   |

Таблица 1. Характеристика изученных образцов шеелита Быстринского месторождения

Образцы 107/19.2 и 107/28.9 (фиг. 26) характеризуют золотоносные кварц-карбонатсульфидные жилы и прожилки, которые приурочены к дайке диоритовых порфиритов и вмещающих ее алевролитов ильдиканской свиты (D<sub>2</sub>II). Эти жилы мы также относим к порфировому типу минерализации. Своей золотоносностью эта минерализация обязана микровключениям самородного золота в пирите, реже – в других сульфидах. В обр. 107/19.2 шеелит или неравномерно распределен среди сульфидов (фиг. 2в), или образует цепочки ксеноморфных, реже хорошо образованных разноразмерных выделений в кварце, или встречается в виде совместных с карбонатом, халькопиритом и, в ряде случаев, тетраэдритом прожилков в пирите (фиг. 2г). Все эти морфологические разновидности шеелита, как будет показано при обсуждении результатов аналитических исследований, обладают практически идентичным составом, а присутствие в шеелите из прожилка в пирите реликтов халькопирита и, особенно, тетраэдрита (фиг. 2г), образующегося на заключительной стадии рудного процесса, указывает на относительно более позднее по отношению к сульфидам отложение шеелита этой генерации. Отметим также тесную пространственную ассоциацию с шеелитом кобальтина (фиг. 2в), идиоморфные кристаллы которого дислоцированы, как правило, вблизи от выделений шеелита среди кварц-халькопирит-пиритовых агрегатов.

Находящийся примерно на 10 м ниже по разрезу обр. 107/28.9 характеризует кварц-карбонатсульфидную жилу мощностью до 15 см (фиг. 2б), которая по минеральному составу в целом близка к жиле из обр. 107/19.2. На контакте с диоритовыми порфиритами жила обогащена кварцем, пиритом и халькопиритом, в котором отмечаются как хорошо образованные кристаллы шеелита, так и его ксеноморфные, округлые и удлиненные зерна, размеры которых редко превышают 1 мм, а также прожилки. Нередко в срастаниях с ним находится ферберит в виде реликтовых, корродированных шеелитом зерен. (фиг. 2д). Центральная часть жилы представлена в основном Ca-Mg-(Fe)карбонатом с подчиненными количествами кварца, выполняющими пространство между пиритом и халькопиритом. Здесь отмечены максимальные количества шеелита, образующего относительно крупные (от десятых долей мм до 1 см) идеальные по форме кристаллы, а ферберит отсутствует (фиг. 3а, б). По трещинкам в шеелите в виде тонких, часто ажурных выделений, а также вокруг

**Фиг. 2.** Характер выделений шеелита и его срастаний в рудах месторождения Быстринское: а – кристалл шеелита в кварце, местами на шеелит нарастает повеллит, в котором видны реликты молибденита; б – кварц-карбонатсульфидная жила, рассекающая дайку диоритовых порфиритов, максимальное скопление кристаллов шеелита отмечено пунктиром (фото штуфа); в – зерна шеелита среди сульфидов в кварце, халькопирит нарастает на шеелит, в верхней части снимка – кобальтин; г – прожилок шеелита поздней генерации, рассекающий пирит и содержащий корродированные реликты тетраэдрита; д – реликты вольфрамита в шеелите в окружении пирита и халькопирита; е – прожилковые, каемчатые, спиралевидные формы выделений тунгстенита в шеелите; ж – шеелит, корродированный халькопиритом и пирротином, в овале – прожилок этих минералов в шеелите, з – увеличенный фрагмент предыдущего снимка, видно заливообразное врастание шеелита в магнетит; а – обр. 17/07; б, д, е – обр. 107/28.9; в, г – обр. 107/19.2; а, г, е, з – снимки в обратно-рассеянных электронах, в, д, ж – в отраженном свете. Здесь и далее: Qtz – кварц, Sch – шеелит, Fb – ферберит, Wf – вольфрамит, Mgt – магнетит, Ро – пирротин, Dol – доломит, Td – тетраэдрит.



включений в шеелите кварца и карбоната развивается тунгстенит (фиг. 2e).

Обр. 107/294.3 характеризует шеелит из сульфидной минерализации, наложенной на скарны. Минерал встречается в виде достаточно крупных (до нескольких мм) выделений неправильной, изометричной или слегка удлиненной формы с неровными очертаниями среди пирротина, халькопирита и магнетита (фиг. 2ж). В этих минералах, как и в самом шеелите, присутствуют многочисленные реликты диопсида, замещенного амфиболами и другими водными силикатами. Текстурные соотношения шеелита с магнетитом и сульфидами проявлены достаточно отчетливо: шеелит врастает по трещинам в магнетит, корродируя его (фиг. 23), сам местами частично заливообразно пересекается сульфидами (халькопиритом и пирротином) (фиг. 2ж). В шеелите отмечено небольшое количество тонких (15-20 мкм по удлинению) чешуек молибденита. На основании взаимоотношений минералов в этом образце, последовательность их образования можно представить следующим образом: диопсид  $\rightarrow$  магнетит  $\rightarrow$  апатит  $\rightarrow$  шеелит  $\pm$  молиб $dehut(?) \to aktuhoлит + пирротин + халькопирит,$ которые показывают более раннее по отношению к сульфидам отложение шеелита.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Особенности зонального строения шеелита (UF-люминесценция, CL-спектроскопия, SEM-EDX и EPMA)

Кристаллы шеелита образца 107/28.9, представляющего обогащенную Fe-Mg-карбонатом центральную часть кварц-карбонат-сульфидной жилы (фиг. 2б), в ультрафиолетовом свете демонстрируют зональное строение, которое выражается в чередовании различных цветовых оттенков синего в разных зонах роста. Наиболее ярко зональность проявлена в самом крупном из отмеченных в данном образце зональном кристалле шеелита, размер которого составляет около 7-9 мм в поперечнике. Таких зон здесь насчитывается семь (фиг. 3а, б). Их ширина составляет первые сотни мкм, иногда достигает 1 мм. От центра кристалла наблюдается плавная смена зон с разными оттенками люминесценции, и только самая внешняя зона (VII), которая нарастает на кристалл в виде прерывистой каймы, имеет с зоной VI четкие контакты. Ярко-синяя окраска характерна для зоны I, зоны II и V имеют густо-синий оттенок цвета, зона III – желто-зеленый, зона IV – темно-



Фиг. 3. Строение кристалла шеелита из обр. 107/28.9 в отраженном (а) и в УФ-свете (б). Точки и стрелки – положение анализов LA-ICPMS и их номера; в – изменения содержаний MoO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вдоль профиля, проходящего через центр кристалла; г–ж – CL-изображения отдельных участков кристалла, пунктир – границы зон.

| (Mac.%)            |
|--------------------|
| икроанализа (      |
| еноспектрального м |
| данным рентг       |
| зольфрамита по     |
| тав шеелита и н    |
| Химический сос     |
| Таблица 2.         |

| Характеристика          | Финкция       | WO3            | CaO                   | MoO3         | $Y_{2}O_{3}$                        | Nd,O <sub>3</sub>                   | FeO          | MnO      | Характеристика         | ФVНКШИЯ       | WO3                 | CaO                 | MoO <sub>3</sub>      | Y,0,                  | Nd,O <sub>3</sub> | FeO             | MnO          |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------------------|--------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------|----------|------------------------|---------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|--------------|
| ĸ                       |               | ,              | III                   |              | 1                                   | 1                                   |              |          | -//-, ксеноморфно      | е зерно (6) с | коло 20(            | ) MKM, Hä           | а границ              | е халькоі             | пирита, 1         | кварца и        | пирита       |
| O6p. By-107/28.         | 9, зональні   | ый крист       | алл (1) тис.<br>- (1) | 7 мм; пр     | ь апифо                             | epe3 cep                            | едину с      | шагом    | n=3                    | nim           | 79.36               | 19.07               | 0.38                  | ,                     |                   | <п.0.           | <п.о.        |
| Зона 1 (пенти)          | min           | 79.68          | 19.28                 | 0.08         | <п >                                | <п о п>                             | ,            | ,        |                        | max<br>cpед.  | 80.23<br>79.83      | 19.10               | 0.39                  |                       |                   | 0.20            |              |
| n = 21                  | тах<br>сред.  | 80.60<br>80.13 | 19.45                 | 0.10         | 0.06                                | 0.14                                |              |          | -//-, ксеноморфно<br>ф | ое зерно ок   | ло 700 ><br>границе | с 300 мк<br>халькоп | м, с мної<br>ирита. К | гочислен<br>варца и і | іными ре          | еликтамі        | A BOIL5-     |
| Зона 2                  | min           | 79.38          | 19.20                 | 0.01         | <п.0.                               | <п.0.                               |              |          | <u> </u>               | min           | 77 41               | 16 84               | <u>&lt;</u> ч ч ч     |                       |                   | 0.07            | <п >         |
| n = 60                  | тах           | 80.54          | 19.44                 | 0.27         | 0.07                                | 0.11                                |              |          | n = 11                 | max           | 79.73               | 18.94               | 0.06                  | 1                     | 1                 | 0.0             | 0.04         |
| ,<br>(                  | сред.         | 80.06          | 19.32                 | 0.18         | 0.03                                | 0.06                                |              |          |                        | cpед.         | 78.81               | 18.11               | ı                     |                       |                   | 0.41            | ,            |
| 30На <i>3</i><br>n = 28 | nim           | 79.38<br>80.43 | 19.09                 | 0.01         | <ul><li>П.0.</li><li>О.06</li></ul> | <ul><li>П.0.</li><li>0.05</li></ul> |              |          | 06p. By-107/19         | .2, ксеномс   | рфное за            | грно око            | ло 500 ×              | 200 MKM               | і, среди          | халькоп         | ирита        |
|                         | сред.         | 79.86          | 19.40                 | 0.37         | 0                                   |                                     |              |          | центр                  | min           | 79.49               | 18.99               | 0.11                  | ı                     | I                 | <п.о.           | <п.о.        |
| Зона 4                  | min           | 79.29          | 19.11                 | 0.02         | <п.о.                               | <п.о.                               |              |          | n = 4                  | max<br>cneir  | 79.81               | 51.91<br>19.07      | 0.21                  |                       |                   | 0.20            | 0.0<br>0.01  |
| П — 4/                  | тах<br>сред.  | 20.75<br>79.96 | 19.26                 | 0.26         | 0.07                                | 0.08                                |              |          | край, 1                | 2             | 79.36               | 17.84               | <п.о.                 | I                     | ı                 | 0.51            | <п.0.        |
| Зона 5                  | min           | 79.27          | 19.29                 | 0.09         | <п.о.                               | <п.0.П>                             |              |          | -//-, ксеноморфны      | е зерна от 1  | 00 до 30(           | MKM, B              | срастани              | и с халы              | копирите          | лдар мс         | і кварца     |
| n = 13                  | max           | 80.57          | 19.46                 | 0.29         | 0.04                                | 0.09                                |              |          | n = 7                  | min           | 78.47               | 18.69               | <п.o.                 | 1                     | ı                 | <п.0.<br>2 1.0. | <п.0.        |
| Зона б                  | сред.<br>min  | 79.70          | 0001<br>19.19         | 0.10         | си.и<br><п.о.п>                     | си.u<br>.0.П>                       |              |          |                        | max<br>cpell. | 80.12<br>79.39      | 18.98               | 0.15                  |                       |                   | 0.14            |              |
| n = 25                  | тах           | 81.00          | 19.43                 | 0.18         | 0.11                                | 0.08                                |              |          | O6p. By-107/294        | 3, ксеномор   | фные зеј            | Ha or 1             | io 2 mm, 6            | среди хал             | ириолан           | ата и пиј       | рротина      |
| Зона 7 (край)           | сред.<br>min  | 80.27<br>79.83 | 19.19                 | 0.08         | 0.U6<br><п.о.                       | 0.04<br><π.o.                       |              |          | n = 18                 | min           | 78.03               | 18.53               | 0.76                  | 1                     | ı                 | <п.0.           | <п.0.        |
| n = 7                   | max           | 80.14          | 19.48                 | 0.19         | 0.06                                | 0.07                                |              |          |                        | max           | 79.81               | 19.29               | 0.98                  |                       |                   | 0.27            | 0.05         |
|                         | cpед.         | 79.99          | 19.35                 | 0.13         | 0.03                                | 0.04                                |              |          |                        | сред.         | /8./0               | 18.91               | C8.U                  |                       |                   |                 |              |
| -//-, KD                | исталл (2) н  | кварце,        | около 1               | 00 MKM C     | каймой                              | вольфра                             | амита        |          | 06p. By-17/07, F       | ксеноморфн    | ое зерно            | (1) OKO             | IO I MM,              | в кварце              | , okpyж(          | ено пове        | мотиг        |
| пенти                   | min           | 78.60          | 18.83                 | 0 37         | ,                                   | ,                                   | <п >         | <п >     | 1                      | min           | 74.34               | 19.58               | 1.55                  | ı                     | ı                 | <п.о.           | <п.о.        |
| n = 4                   | max           | 79.66          | 19.08                 | 0.45         |                                     |                                     | 0.10         |          | n = 20                 | max<br>cpед.  | 77.51               | 20.28<br>19.83      | 3.32                  |                       |                   |                 |              |
| кпай n = 1              | сред.         | 79.20          | 18.94<br>18 72        | 0.40         | ı                                   | I                                   | -<br>0 49    | 0 00     | -                      | //-, ксеном   | рфное з             | ерно (2)            | около 0.              | 6 MM, B 1             | кварце            |                 |              |
| Npan, 11 1              | -//- Kr       | ) плетон       | 3) в кван             |              | 1 000 or                            |                                     | CE-0         | 0.00     | Зона 1                 | min           | 74.75               | 19.40               | 0.20                  |                       |                   | <п.о.           | <п.о.        |
| GTTTETT                 | Tu ( //       | 20.02          | 10 77 1               | 0.30         |                                     |                                     | <u>с</u> п > | 0 11 /   | n = 24                 | max           | 82.39               | 20.13               | 4.60                  |                       |                   | 0.05            | 0.03         |
| n = 4                   | max           | 80.45          | 19.00                 | 0.53         | 1                                   | 1                                   | .0.11        | .0.11    | Зона 2                 | сред.<br>min  | 74.25               | 19.70               | 3.84                  | 1                     | I                 | -<br>- —>       | -<br><       |
| край. n = 1             | cред.         | 79.80<br>78.95 | 18.87<br>18.77        | 0.45<br>0.26 | ı                                   |                                     | <п.0.        | <п.0.    | n = 9                  | max           | 75.34               | 20.17               | 5.56<br>4.83          |                       |                   |                 |              |
| -//-, 1                 | кристалл (4)  | около 4        | 00 MKM,               | на грани     | ще кварі                            | ца и пир                            | ита          |          | Зона 3                 | min.          | 80.11               | 19.43               | 0.26                  | I                     | I                 | <п.0.           | <п.0.        |
| центр                   | min           | 79.67          | 18.56                 | 0.21         | ı                                   | ı                                   | <п.0         | <п.0.    | n = 6                  | max<br>cnei   | 81.93<br>81.20      | 19.68<br>19.56      | 0.35                  |                       |                   |                 |              |
| c = n                   | max<br>cpед.  | 80.08<br>79.84 | 18.8/<br>18.77        | 0.23         |                                     |                                     |              |          |                        |               |                     | ольфра              | ТИМ                   |                       |                   |                 |              |
| -//-, ксенс             | морфное зе    | рно (5) е      | эколо 50              | ) MKM, H     | а граниг                            | е халько                            | опирита,     |          | O6p. By-10             | 7/28.9, кай   | ма шири             | ной 20-             | 40 MKM F              | sokpyr kj             | исталла           | шеелит          | a            |
|                         |               | KB             | арца и пі             | ирита        |                                     |                                     |              |          | n = 4                  | min           | 74.69               | <п.о.               | <п.о.                 | ı                     | I                 | 23.33           | 0.05         |
| центр<br>" — 1          | min           | 78.81          | 18.76                 | 0.29         |                                     |                                     | <п.0.        | <п.0.    |                        | max<br>cpед.  | 75.27               | 0.41                | 0.08                  |                       |                   | 25.47<br>24.49  | 0.15<br>0.12 |
| H - 4                   | ппах<br>сред. | 79.25          | 19.07                 | 0.36         |                                     |                                     |              |          |                        | -//-, pe      | ликты (]            | 0-60 MK             | м) среди              | пеелит                | а                 |                 |              |
| край                    | min           | 79.79          | 18.97                 | <п.о.        | I                                   | ı                                   | <п.о.        | <п.о.    | n = 7                  | min           | 74.99               | <п.о.               | <п.о.                 | 1                     | I                 | 23.44           | <п.о.        |
| n = 4                   | max<br>cpeд.  | 80.07          | 19.04                 | 0.05         |                                     |                                     | 0.25 0.25    |          |                        | max<br>cpeд.  | 75.41               | 0.18                | 0UD                   |                       |                   | 21.02           | 0.10         |
| Примечание              | . n – кол     | ичество        | анализ                | ов, п.о.     | – пред                              | ел обна                             | ружени       | я, проче | рк – элемент не е      | определяло    | .К                  |                     |                       |                       |                   |                 |              |

ШЕЕЛИТ СКАРНОВО-ПОРФИРОВОГО Си-Аи-Fe МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЫСТРИНСКОЕ

75

фиолетовый, зона VI — чуть более темный фиолетовый оттенок, чем зона V, а зона VII — голубоватый оттенок. В участках замещения шеелита тунгстенитом или просто интенсивного развития трещиноватости, зоны сливаются и приобретают светло-голубой цвет.

CL-исследования этого крупного кристалла шеелита (обр. 107/28.9; Фиг. 3г-ж) показали, что в целом цветовые оттенки катодолюминесценции в его зонах близки к таковым в ультрафиолетовом свете. В зонах II, V, VI и VII выявляется осцилляторная зональность с периодом первые десятки микрон. Напротив, для зон I, III и IV характерно однородное свечение, причем переходы между всеми зонами постепенные (фиг. 3г). Исключение составляет только граница зон VI и VII – на фиг. 3д, е видно, что шеелит зоны VII "срезает" ростовую зональность зоны VI, то есть между образованием зон VI и VII имело место частичное растворение минерала. Кроме того, кристалл рассечен густой сетью тончайших просечек более позднего шеелита, среди которых можно выделить минимум две генерации – шеелит-VIII с люминесценцией в светло-болотных тонах и ярко-голубой шеелит-IX (фиг. 3ж).

Через центр зерна шеелита был пройден ЕРМА-профиль с шагом 35 мкм (200 точек), анализировались концентрации CaO, WO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл.2, фиг. 3в). Содержания MoO<sub>3</sub> близки к пределу обнаружения (0.1 мас.%) в зонах I и VII. Наиболее высокие содержания МоО<sub>3</sub> характерны для зоны III (преобладают значения 0.3-0.5 мас.%) и это, по-видимому, определяет ее желтовато-зеленый оттенок в УФ-свете, а для зоны IV – наиболее низкие (0.2–0.3 мас.% MoO<sub>3</sub>) значения. В остальных зонах преобладают величины 0.1-0.25 мас. %. Наиболее высокие содержания Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до 0.14 мас.%) приурочены к зоне IV, а в зоне III они в большинстве случаев ниже предела обнаружения. В остальных зонах (I, II, V–VII) содержания  $Nd_2O_3$  и  $Y_2O_3$  близки к пределу обнаружения. По-видимому, именно колебания концентраций этих элементов, прежде всего МоО<sub>3</sub>, определяют возникновение осцилляторной зональности.

Другие, более мелкие выделения шеелита в изученных образцах (107/28.9, 107/19.2: фиг. 4а, б, д) из кварц-карбонат-сульфидных жил и прожилков в УФ имеют относительно однородное строение и люминесцируют в синих тонах. В шеелите из приконтактовой части кварц-карбонат-сульфидной жилы в обр.107/28.9 содержания MoO<sub>3</sub> варьируют от 0.2 до 0.5 мас.%, в краевых зонах зерен они снижаются до предела обнаружения и ниже. Также в краевых зонах нередки повышенные содержания FeO, что, по-видимому, является следствием захвата железа при анализе из окружающих пирита и халькопирита. Для шеелита из обр. 107/19.2 характерны сравнительно более низкие концентрации  $MoO_3$  (0.1–0.2 мас.%).

В то же время, шеелит из срастаний с ферберитом (обр. 107/28.9; табл. 2, Suppl. 1, ESM\_1.xls)<sup>1</sup>; фиг. 4в) по составу заметно отличается от рассмотренных выше. В обратно-рассеянных электронах он демонстрирует сложное мозаичное строение (фиг. 4г), которое обусловлено тем, что его слагают ксеноморфные зерна размером первые десятки микрон. Содержания  $MoO_3$  здесь не превышают предела обнаружения, а количества FeO достигают 0.7 мас.%. Ферберит образует реликты среди шеелита размером от первых микрон до первых десятков микрон. Он содержит небольшие количества MnO (до 0.16 мас.%) (табл. 2).

Шеелит из сульфидной минерализации скарна (обр. 107/294.3) характеризуется однородной УФ-люминесценцией в синих тонах и высокой однородностью химического состава: содержания  $MoO_3$  варьируют от 0.76 до 0.96 мас.%, т. е. заметно более высокие, чем в шеелите из кварцкарбонат-сульфидной жильно-прожилковой минерализации (табл. 2; Suppl. 1, ESM\_1.xls).

Шеелит из кварц-молибденитовых жил (обр. 17/07) представлен или мелкими тонкозональными кристаллами, располагающимися в виде "цепочек" в кварце (фиг. 5а), или относительно более крупными ксеноморфными выделениями, в срастаниях с которыми иногда находится повеллит (фиг. 56, г). Своими свойствами, строением и составом шеелит из кварц-молибденитовых жил заметно отличается от описанного выше шеелита кварц-карбонат-сульфидной жильно-прожилковой минерализации, также относимой нами к порфировому типу минерализации. В ультрафиолетовом свете шеелит этого образца обладает желтоватокоричневым свечением и пронизан многочисленными прожилками более позднего шеелита с люминесценцией в сине-голубых тонах (фиг. 56, г). При изучении в обратно-рассеянных электронах выявляется более сложное по сравнению с шеелитом из других изученных образцов строение его выделений, представленных агрегатами разновременных генераций (фиг. 5в, д, е).

Можно видеть (табл. 2; Suppl. 1, ESM\_1.xls), что состав шеелита из кварц-молибденитовых жил и прожилков резко контрастирует с составом шеелитов других ассоциаций, отличаясь от них, прежде всего, намного более высоким содержанием Мо. Так, в отдельных зонах (т. е. зарождениях – генерациях) тонкозональных микрокристаллов шеелита (фиг. 5а) содержания MoO<sub>3</sub>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Все составы шеелитов по результатам рентгеноспектрального микроанализа приведены в ESM\_1.xls (Suppl. 1) к английской онлайн-версии статьи на сайте http://link.springer.com/ и в Приложении 1 к русской версии на сайте https://journals.eco-vector.com



**Фиг. 4.** Шеелит из кварц-карбонат-сульфидных жил (образцы 107/28.9 и 107/19.2, а–г) и сульфидной минерализации в скарнах (обр. 107/294.3 д, е); а – ксеноморфное выделение шеелита на границе кварца, пирита и халькопирита, на врезке – вариации содержаний МоО<sub>3</sub> вдоль линии по данным РМСА; б – идиоморфный кристалл шеелита на границе кварца и пирита; в – шеелит с халькопиритом и вольфрамитом среди пирита; г – увеличенный фрагмент – мозаичное строение шеелита; д – ксеноморфное зерно шеелита среди халькопирита и кварца, рядом – кобальтин и пирит; е – ксеноморфные выделения шеелита среди халькопирита и пиротина; в и г – изображения в обратно-рассеянных электронах, остальные – в отраженном свете; здесь и далее – кружки и стрелки с цифрами – соответственно точки и профили LA-ICPMS и их номера.

77



**Фиг. 5.** Шеелит из обр. 17/07 в обратно-рассеянных электронах (а, в, д, е) и в УФ-свете (б, г). а – обр. 17/07 – тонкозональные кристаллы шеелита в кварце, центральные их части (темное) обогащены Мо; б – ксеноморфное зерно шеелита в кварце; в – увеличенный фрагмент рисунка (б); г – шеелит в срастании с повеллитом; д и е – увеличенные фрагменты (г), хорошо видно секущее положение шеелита-III. Римские цифры – генерации шеелита.

варьируют от 2.2 до 6.22 мас.%, и этот минерал можно отнести молибдошеелиту. В более крупных ксеноморфных выделениях шеелита (фиг. 56, г) также установлено несколько генераций. Наиболее ранняя из них (шеелит-I) характеризуется осцилляторной зональностью с периодом от 1 до 10 мкм (фиг. 5в), которая выражена в вариациях содержаний МоО3 от 0.2 мас.% в светлых зонах до 5.5 мас. % в темных зонах. Более поздний шеелит (II) содержит от 3.8 до 5.6 мас.% МоО<sub>3</sub>. Шеелит-III обрастает более ранние генерации и пересекает их - он наиболее светлый в обратнорассеянных электронах (фиг. 5д, е) за счет низких концентраций МоО<sub>3</sub> (от 0.3 до 0.5 мас.%). Молибден в кристаллах молибдошеелита распределен неравномерно, встречены кристаллы и фрагменты кристаллов с осцилляторной зональностью, где в целом наибольшее концентрирование Мо тяготеет к центральным частям, свидетельствуя о довольно стабильных условиях начала роста кристалла, затем ближе к периферии появляется ритмичная осцилляторная зональность в целом с тенденцией уменьшения содержания Мо, но при наличии отдельных, обогащенных повеллитовым миналом зон (фиг. 56, в). Встречен также кристалл, характеризующий значительные флуктуации физико-химических параметров роста с беспорядочным распределением Мо, где фрагменты осцилляторной зональности явно присутствуют или угадываются в периферических частях кристалла, но имеются и участки с гнездообразным, не подчиняющимся кристаллографическим направлениям, распределением повышенных концентраций Мо (фиг. 5в), местами с признаками внутриростового дробления. Во всех случаях наименьшие содержания Мо наблюдаются вдоль поздних микротрещин и неоднородностей и, местами, по периферии кристаллов в результате перекристаллизации до почти безмолибденового шеелита, который можно считать его поздней генерацией.

#### Особенности распределения элементов-примесей (LA-ICPMS)

Исследования микроэлементного состава шеелита (LA-ICPMS, Suppl. 2, ESM\_2.xls<sup>1</sup>) показали присутствие в нем заметных концентраций РЗЭ (десятые доли ppm – первые тысячи ppm), Мо (сотни – десятки тысяч ppm, что хорошо согласуется с данными EPMA), Fe (первые ppm – первые десятки тысяч ppm), Mg (десятые доли ppm – десятки тысяч ppm), Mn, Cu (десятые доли ppm – первые тысячи ppm), Sr (десятки – сотни ppm), Y, Na, Nb (первые ppm – сотни ppm), Pb (десятые

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Все результаты анализов методом LA-ICPMS приведены в ESM\_2.xls (Suppl. 2) к английской онлайн-версии статьи на сайте http://link.springer.com/ и в Приложении 2 к русской версии на сайте https://journals.eco-vector.com



Фиг. 6. Вариации основных элементов-примесей в шеелите месторождения Быстринское по данным LA-ICPMS.

доли ppm – сотни ppm), Ti, Ba (до первых десятков ppm), Th, U (до первых ppm), Rb, Ta (до первых десятых ppm). Содержания Sc, Zr, Cs в большинстве случае не превышают предела обнаружения.

Наиболее высокие содержания Fe и Mg, как и наиболее широкие вариации содержаний этих элементов, установлены в шеелите из обр. 107/294.3, представляющего сульфидную минерализацию в скарнах (фиг. 6а). Высокая положительная корреляция между этими элементами (0.98) указывает на влияние включений силикатов, прежде всего амфиболов. Для него также характерны самые низкие среди изученных в шеелите месторождения Быстринское содержания РЗЭ + Y (1.4–33 ppm) (фиг. 6в). В шеелите из кварц-карбонат-сульфидной жильно-прожилковой минерализации (обр. 107/19.2, 107/28.9) содержания Fe и Mg не превышают 1000 ppm и варьируют в меньшей степени. При этом он обладает наиболее широкими вариациями содержаний РЗЭ + Y (40-4255 ppm).

Шеелит из малосульфидных кварц-молибденитовых жил (обр. 17/07) отчетливо контрастирует с остальными повышенными содержаниями U и Th (более 1 ppm) (фиг. 6б) и наиболее высокими содержаниями РЗЭ + Y (1450–4540 ppm). Высокая положительная корреляция (0.88) между концентрациями U и Th в шеелите из кварцмолибденитовых жил (обр. 17/07; фиг. 6б) объясняется присутствием в них микровключений ураноторита (Коваленкер и др., 2018).

#### Особенности распределения РЗЭ

В крупном зональном кристалле шеелита из кварц-карбонат-сульфидных жил (обр. 107/28.9) сумма РЗЭ практически во всех выделенных нами зонах составляет от 1 до 2 тыс. ррт, и только



**Фиг. 7.** Спектры распределения РЗЭ в шеелите из образцов 107/28.9 (а–д) и 107/19.2 (е). Нормировано на хондрит по (Sun, McDonough, 1989). Номера спектров соответствуют анализам в Приложении 2 (см. Дополнительные материалы к русской версии статьи на сайте https://journals.eco-vector.com, а также к английской версии на сайте http://link.springer.com/ (файлы ESM\_2.xls, Suppl. 2).

в зоне III снижается до 200-400 ppm, а в зоне IV возрастает до 2-3 тыс. ppm. Аналогичным образом меняются и содержания Y (15-107 ppm в зоне III, 663-953 ppm в зоне IV и первые сотни ppm в остальных зонах). При этом сумма РЗЭ снижается от зоны I к зоне III, затем снова скачкообразно увеличивается в зоне IV и снижается в зоне V, снова увеличивается в зоне VI и снижается в зоне VII (фиг. 7а-в). Во всех зонах спектры РЗЭ имеют сходную форму, с преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми: в зонах I, II, V и VII величина (La/Yb) n составляет от 3 до 10. В зонах III, IV и VI спектры РЗЭ более симметричны – величина (La/Yb)<sub>n</sub> составляет 0.5-4, 1.4-3.7 и 0.9-1.5 соответственно. Все спектры РЗЭ имеют ассиметрично выгнутую форму за счет повышенных содержаний легких РЗЭ (Ce, Pr, Nd), с выраженной отрицательной Eu-аномалией. Величина Eu/Eu\* варьирует от 0.3 до 0.8, а в зоне 3 снижается до 0.1. Слабая положительная Еи-аномалия (до 1.2) возникает во внешней кайме крупного зонального кристалла (зона VII), которая также отличается несколько более высокими содержаниями Sr (до 400 ppm и более по сравнению с 100-300 ррт в остальных зонах).

В других проанализированных выделениях шеелита из этого же образца распределение РЗЭ в целом сходное с таковым во внешних зонах крупного кристалла. В идиоморфных кристаллах шеелита псевдооктаэдрического габитуса концентрации и распределение РЗЭ (фиг. 7г) аналогично таковому в зонах IV-VI крупного кристалла (фиг. 76-в). В ксеноморфных выделениях шеелита, образующих реликты среди сульфидов (пирита и халькопирита), общее содержание РЗЭ обычно не превышает 500 ррт, а форма спектров более симметричная за счет более низких содержаний La и Ce (фиг. 7д). Симметричные спектры иногда отмечаются или в самых краевых зонах идиоморфных кристаллов, или в участках повышенной трещиноватости. Такие спектры, видимо, связаны с присутствием здесь сети нитевидных прожилков более позднего шеелита (фиг. 26-ж). Спектры РЗЭ, аналогичные таковым в зонах IV-VI крупного кристалла, выявлены также в шеелите, располагающемся среди кварца и пирита в обр. 107/19.2 (фиг. 7е), хотя зональное распределение редкоземельных элементов в них не зафиксировано.

В шеелите из кварц-молибденитовых жил (обр. 17/07) все три его генерации характеризуются близкими значениями суммы РЗЭ + Ү (1585–2884 ррт в шеелите I, 2495–4540 ррт в шеелите II и 1449–2193 ррт в шеелите III). Однако конфигурация спектров распределения РЗЭ в них существенно различается (фиг. 8а). РЗЭ-спектры шеелита I пологие, с небольшим преобладанием легких РЗЭ над тяжелыми (величина (La/Yb)<sub>n</sub> составляет от 2.7 до 4.6, а (La/Sm)<sub>n</sub> от 1.2 до 1.8) со слабо выраженной положительной или отрицательной Еu-аномалией (Eu/Eu\* от 0.9 до 1.3). РЗЭ-спектры шеелита II асимметрично выпуклые за счет повышенных содержаний



Фиг. 8. Спектры распределения РЗЭ в шеелите из образцов 17/07 (а) и 107/294.3 (б). Нормировано на хондрит по (Sun, McDonough, 1989). Пунктиром показаны спектры, в которых возможен захват других минералов. Номера спектров соответствуют анализам в Приложении 2 (см. Дополнительные материалы к русской версии статьи на сайте https://journals. есо-vector.com, а также к английской версии на сайте http://link.springer.com/ (файлы ESM\_2.xls, Suppl. 2).

Се, Рг и Nd, с выраженной отрицательной Еианомалией ((La/Yb)<sub>n</sub> = 21–3.7, (La/Sm)<sub>n</sub> = 0.9–1.0, Eu/Eu\* = 0.6–0.8). Шеелит III заметно обеднен легкими РЗЭ по сравнению с двумя предыдущими ((La/Yb)<sub>n</sub> от 2.1 до 3.5, (La/Sm)<sub>n</sub> = 0.6–0.7) и имеет чуть более выраженную отрицательную Eu-аномалию (Eu/Eu\* = 0.5–0.7).

Шеелит из сульфидной минерализации в скарнах (обр. 107/294.3) обладает самыми низкими среди всех изученных образцов суммарными содержаниями РЗЭ + Y (0.6-11.2 ppm). Он также характеризуется на 1-3 порядка более низкими содержаниями Y (1-22 ppm) и Sr (64-102 ppm). При этом содержания некоторых РЗЭ оказались ниже предела обнаружения и, кроме того, обилие в "скарновом" шеелите микровключений амфибола и карбоната затрудняет получение сигналов "чистого" шеелита. Все это осложняет оценку особенностей распределения примесей в шеелите из скарновой минерализации. Тем не менее, "полные" спектры (фиг. 8б), которые удалось получить, показывают, что шеелит из скарнов обогащен тяжелыми РЗЭ, обладает выгнутыми в области Ho, Er, Yb спектрами и резко выраженной положительной Euаномалией (Eu/Eu\* = 2.3-10.9), т. е. кардинально отличается от шеелита из кварц-молибденитовых и кварц-карбонат-сульфидных жил.

#### ГЕНЕТИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

#### Элементы-примеси

Высокие содержания Мо, установленные в шеелите месторождения Быстринское, обычны для шеелита из скарнов и грейзенов (Poulin et al., 2018). Значительные концентрации Мо (до 10 мас.% и более) в сочетании с пологими РЗЭ-спектрами с "обратным" наклоном, близкие к таковым в шеелите I из кварц-молибденитовых жил (обр. 17/07), были установлены для ранних генераций шеелита Аи-порфирового месторождения Юбилейное (Плотинская и др., 2018). Выгнутые ассиметричные РЗЭ-спектры с преобладанием легких и средних РЗЭ над тяжелыми, подобные спектрам шеелита II и III из обр. 17/07 и шеелитов из образцов 107/19.2 и 107/28.9, известны на скарновом W-Mo месторождении Джитошан (Jitoushan) (Song et al., 2014), Аи-скарново-порфировом месторождении Бейя (Fu et al., 2017) и в позднем шеелите Auпорфирового месторождения Юбилейное (Плотинская и др., 2018). Большинство авторов сходится в том, что преобладание тяжелых РЗЭ над легкими в шеелите было унаследовано от рудообразующего флюида, который на перечисленных месторождениях, скорее всего, имел магматическое происхождение и наследовал химизм магматических пород. Вероятно, подобное объяснение пригодно и для интерпретации спектров РЗЭ месторождения Быстринское, поскольку для минимально измененных диоритовых порфиритов этого месторождения (табл. 3) также характерно обогащение легкими РЗЭ и слабо выраженная Eu-аномалия ((La/Yb)<sub>n</sub> = 21, Eu/Eu\* = 0.96) (фиг. 9).

Кроме того, форма РЗЭ-спектров шеелита может определяться особенностями изоморфного вхождения РЗЭ в структуру минерала. В литературе (Nassau, Loiacono, 1963; Ghaderi *et al.*, 1999 и др.) предложены следующие схемы вхождения РЗЭ в кристаллическую решетку шеелита:

$$2Ca^{2+} = REE^{3+} + Na^{+}$$
(1)

$$Ca^{2+} + W^{6+} = REE^{3+} + Nb^{5+}$$
 (2)

$$3Ca^{2+} = 2REE^{3+} + \Box Ca,$$
 (3)

где □ – вакансия.

Известно, что изоморфизм с участием Na (1) способствует обогащению шеелита средними РЗЭ (Ghaderi et al., 1999), поэтому для шеелита часто характерны симметричные выгнутые спектры (Poulin et al., 2018 и цитируемая литература). В шеелите образцов 17/07, 107/19.2 и 107/28.9 между суммой РЗЭ + Ү и содержаниями Na установлена высокая положительная корреляция (0.72), а между суммой РЗЭ + Y и содержаниями Nb - хотя и слабая, но значимая положительная корреляция (0.34). Это позволяет говорить о том, что механизмы (1) и (2) имели место и в нашем случае. Однако, судя по составу изученного шеелита (Suppl. 2, ESM 2.xls), имеющиеся количества Na (первые сотни ppm) и Nb (первые десятки ppm) могут компенсировать менее половины присутствующих в этом минерале РЗЭ (более двух тысяч ppm). Поэтому можно предполагать, что при реализации изоморфного вхождения РЗЭ в шеелит месторождения Быстринское механизм (3) преобладал. В этом случае шеелит наследует распределение РЗЭ во флюиде (Nassau, Loiacono, 1963 и др.), и имеющееся разнообразие формы РЗЭ-спектров объясняется комбинацией механизмов (1) и (3).

Спектры распределения РЗЭ доломита из образца 107/28.9 (фиг. 9) по отношению к спектру шеелита имеют "зеркальную" форму, т. е. вогнутую в области средних РЗЭ и со слабо выраженной положительной Eu-аномалией (Eu/Eu\* = 0.9–2.2). Можно предположить, что РЗЭ-спектр карбоната отражает состав остаточного флюида, который был обеднен средними РЗЭ после кристаллизации шеелита.

Весьма примечательно, что спектры распределения РЗЭ шеелита из сульфидной минерализации скарна (обр. 107/294.3) не имеют никаких общих черт с РЗЭ-спектрами шеелита из кварцмолибденитовых (обр. 17/07) и кварц-карбонатсульфидных жил (обр. 107/19.2 и 107/28.9) месторождения Быстринское. Судя по имеющимся в литературе сведениям, нет полной аналогии



**Фиг. 9.** Сравнение РЗЭ-спектров шеелита и спектров карбонатов с таковыми порфировых пород месторождения Быстринское. Темно-зеленым выделена зона VII шеелита из обр. 107/28.9.

Таблица 3. Результаты определения РЗЭ в образцах диоритовых порфиритов месторождения Быстринское методом ICP MS

| P3Э, ppm | 107/5 | 107/36-6 | 422/174.5 | 422/203.7 | 7-B  | B-1  | Среднее |
|----------|-------|----------|-----------|-----------|------|------|---------|
| La       | 9.6   | 7.0      | 2.6       | 12        | 12   | 22   | 8.5     |
| Ce       | 24    | 21       | 5.6       | 27        | 30   | 37   | 22      |
| Pr       | 3.3   | 3.2      | 0.67      | 3.4       | 4.5  | 4.0  | 3.0     |
| Nd       | 13    | 14       | 2.72      | 13        | 19   | 14   | 12      |
| Sm       | 2.7   | 3.2      | 0.51      | 2.6       | 4.0  | 2.3  | 2.6     |
| Eu       | 0.79  | 0.76     | 0.11      | 0.80      | 1.2  | 0.77 | 0.72    |
| Gd       | 2.6   | 2.9      | 0.56      | 2.2       | 3.7  | 2.5  | 2.4     |
| Tb       | 0.32  | 0.41     | 0.071     | 0.20      | 0.46 | 0.27 | 0.29    |
| Dy       | 1.8   | 2.3      | 0.41      | 0.75      | 2.4  | 1.4  | 1.5     |
| Но       | 0.35  | 0.44     | 0.089     | 0.11      | 0.47 | 0.27 | 0.29    |
| Er       | 1.0   | 1.3      | 0.30      | 0.32      | 1.3  | 0.79 | 0.8     |
| Tm       | 0.14  | 0.18     | 0.054     | 0.037     | 0.18 | 0.11 | 0.12    |
| Yb       | 0.93  | 1.2      | 0.42      | 0.24      | 1.1  | 0.75 | 0.79    |
| Lu       | 0.14  | 0.17     | 0.072     | 0.03      | 0.15 | 0.11 | 0.11    |

ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ том 61 № 6 2019

и со спектрами РЗЭ шеелита из других месторождений мира, хотя в некоторых из них может быть отмечено то или иное частичное сходство с РЗЭ-спектрами шеелита из сульфидной минерализации скарна Быстринского месторождения. Так, в шеелитах W-Sb месторождений Кетре, Oberthür (1997) описали сходные, но более пологие спектры. В шеелите орогенного золоторудного месторождения Хатти были описаны похожие спектры, выгнутые в области тяжелых РЗЭ, но с отрицательной Eu-аномалией и с более высокой суммой REE (Hazarika et al., 2016). В шеелите золотоносных кварцевых жил Новой Шотландии Dostal et al. (2009) описали сходные спектры, но без выраженной Eu-аномалии и с более высокой суммой РЗЭ. Возникновение таких спектров цитированные авторы связали с особенностями состава минералообразующего флюида. Поскольку вольфрамиты W-Sn- и W-жильных месторождений (Goldmann et al., 2013; Xiong et al., 2017; Zhang et al., 2018) и W-Cu-Мо-полиметаллического месторождения Шименси (Shimensi) (Sun, Chen, 2017) имели спектры, обогащенные тяжелыми РЗЭ (при низком суммарном количестве РЗЭ), мы полагаем, что распределение РЗЭ в шеелите



**Фиг. 10.** Диаграмма  $(Eu^*)_n - Eu_n$  для шеелита и доломита месторождения Быстринское. Римские цифры  $- N \odot N \odot$  зон в обр. 107/28.9.

могло быть унаследовано от вольфрамита, который был полностью замещен шеелитом при отсутствии заметного привноса РЗЭ из флюида. Вполне допустимо, что подобная интерпретация применима для объяснения специфики РЗЭспектров шеелита месторождения Быстринское, особенно представляющих жильно-прожилковую кварц-карбонат-сульфидную минерализацию (обр. 107/28.9), где зафиксировано замещение шеелитом вольфрамита (ферберита) (см. фиг. 4в, г). Однако она не может быть использована для объяснения резкого отличия РЗЭ-спектров шеелита из сульфидной минерализации скарна, поскольку присутствие вольфрамита в ней не установлено. Мы полагаем, что решение этого вопроса требует дополнительных исследований, тем более что были изучены выделения шеелита в единственном образце, представляющем только один участок месторождения (табл. 1).

#### Условия образования

Резко выраженная отрицательная Eu-аномалия, установленная в шеелите кварц-карбонатсульфидных жил и прожилков (0.1–0.8, обычно 0.4–0.5 в обр. 107/28.9 и 0.4–0.5 в обр. 107/19.2) не могла быть унаследована от вмещающих пород, где она составляет 0.8–0.9). Значения Eu/Eu\* 0.1– 0.3, характерные для зоны 3 в кристалле шеелита из обр. 107/28.9, по-видимому, свидетельствуют о преобладании Eu<sup>3+</sup> над Eu<sup>2+</sup>, то есть о наличии окислительных условий. Для этой же зоны характерны повышенные содержания Мо (до 3 и более тыс. ppm), который при окислительных условиях входит в структуру шеелита в форме Mo<sup>6+</sup>, замещая W<sup>6+</sup> (Song *et al.*, 2014; Rempel *et al.*, 2009). В целом для шеелита из обр. 107/28.9 между содержаниями Мо и величиной Eu/Eu\* существует слабая, но значимая отрицательная корреляция (-0.39). Это подтверждает наличие окислительных условий при формировании шеелита в кварцкарбонат-сульфидных жилах (обр. 107/28.9). Присутствие реликтов гематита в этом образце также указывает на высокоокислительную обстановку.

Для внешней каймы зонального кристалла шеелита (обр. 107/28.9, зона VII; фиг. 4), напротив, характерна слабая положительная Eu-аномалия (1–1.2; фиг. 7в). Близкие значения Eu/Eu\* установлены и в окружающем шеелит доломите (0.9–2). Это свидетельствует о том, что в позднем флюиде  $Eu^{2+}$  начал преобладать над  $Eu^{3+}$ , то есть о смене окислительных условий на восстановительные (фиг. 10).

Смена окислительного режима восстановительным четко фиксируется появлением в обр. 107/28.9 тунгстенита (WS<sub>2</sub>), который по краям и трещинкам развивается по шеелиту (фиг. 2е). Согласно (Hsu, 1977), это может происходить при снижении  $fO_2$  на фоне постоянной активности серы. Резко выраженная положительная Еи-аномалия в шеелите из сульфидной минерализации в скарне (обр. 107/294.3; фиг. 8б) в сочетании с широким развитием в этом образце пирротина (фиг. 4е) также свидетельствует в пользу восстановительных условий при формировании шеелита. В этом плане показательна позиция точек, характеризующих шеелит этого образца, на диаграмме (Eu\*)<sub>n</sub> – Eu<sub>n</sub> (фиг. 10), отчетливо регистрирующих восстановительную обстановку при отложении этого минерала. Примечательно, что содержания в нем МоО<sub>3</sub> (3380-6400 ррт) существенно превышают таковые в шеелите жильно-прожилковой кварцкарбонат-сульфидной минерализации, испытывающие широкие (447-3550 ррт) вариации благодаря зональности его зерен (см. Suppl. 2, ESM 2.xls), рассмотренные выше при обсуждении результатов исследований. Однако наиболее высокими концентрациями МоО<sub>3</sub> (8330–15490 ррт) обладает шеелит (молибдошеелит) ранних кварц-молибденитовых жил (обр. 17/07), который характеризуется ярко выраженной отрицательной Еи-аномалией, хотя и образовался из окисленного флюида. По-видимому, в целом высокие содержания Мо в нем могут быть обусловлены общей высокой концентрацией этого элемента во флюиде, формировавшем кварцмолибденитовые жилы.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексные (методы минераграфии,  $У\Phi$ , CL, EPMA, SEM-EDS, LA-ICPMS) исследования шеелита крупного Си-Аи месторождения Быстринское показали, что, не относясь к числу широко распространенных минералов месторождения, этот минерал встречается во всех изученных (кварцмолибденитовые и кварц-карбонат-сульфидные жилы, сульфидные массивные пирротин-пиритхалькопиритовые руды в скарнах) типах рудной минерализации, образуя в ряде случаев экономически значимые концентрации. Установленные в каждом типе минерализации его разновременные генерации, различающиеся морфологией, размером и строением выделений, обладают близкими свойствами и элементным составом. При этом в целом шеелит разнотипной минерализации существенно различается цветами катодолюминесценции и в УФ-свете, особенностями внутреннего строения кристаллов, содержаниями и характером распределения молибдена, редких и редкоземельных элементов, распространенностью и ансамблями ассоциированных с ним минералов.

Так, в наиболее ранних кварц-молибденитовых жилах, относимых к порфировому типу минерализации месторождения Быстринское, шеелит встречается относительно редко. Он обычно приурочен к интерстициям и микротрещинам в кварце и присутствует как в форме мелких (первые десятки мкм) хорошо ограненных зональных микрокристаллов, так и в виде относительно крупных (до 1 мм) ксеноморфных выделений. И те и другие обладают желтовато-коричневым цветом люминесценции и в целом характеризуются высокими (от 6.22 до 2.2 мас.%, соответственно в ранних и поздних генерациях) концентрациями МоО<sub>3</sub>, вследствие чего минерал кварц-молибденитовых жил можно отнести к молибдошеелиту. При этом концентрации Fe и Mg в нем практически отсутствуют, в то время как суммы РЗЭ + Y (1449 – 4540 ppm) и U + Th (>1 ppm) являются наиболее высокими среди шеелитов месторождения Быстринское, что объясняется присутствием в тесной ассоциации с ним микровключений редкоземельных минералов и ураноторита. Примечательно, что конфигурация спектров распределения РЗЭ в разных генерациях шеелита существенно варьирует в зависимости от соотношений в минерале HREE и LREE. зависяших от окислительно-восстановительной обстановки. В ассоциации с шеелитом в этом типе минерализации отмечаются F-апатит, барит, монацит, минералы REE и U-Th. В ряде случаев по шеелиту фиксируются псевдоморфозы повеллита, вероятно гипергенного.

В золотоносных *кварц-карбонат-сульфидных жилах и прожилках*, которые также принадлежат порфировому типу минерализации, шеелит рас-

пространен значительно шире, чем в относительно более ранних кварц-молибденитовых жилах. Он в виде отдельных ксеноморфных, реже идиоморфных, разноразмерных (от десятков - сотен мкм до первых мм) выделений неравномерно распределен или образует скопления среди пирита, халькопирита, доломита и кварца. Взаимоотношения с ними показывают, что шеелит в ассоциации с доломитом образовался позднее сульфидов и кварца. В этом типе минерализации также отмечено несколько генераций шеелита. Более ранние характерны для околозальбандной кварц-пиритхалькопиритовой части жил, где шеелит образует как хорошо оформленные кристаллы, так и ксеноморфные, округлые и удлиненные выделения, часто находящиеся в срастаниях с ранее отложившимся ферберитом. Более поздние генерации шеелита приурочены к тяготеющим к центральной части жил существенно карбонатным участкам, где отмечаются его максимальные скопления. Минерал образует здесь преимушественно крупные (до 1 см) хорошо ограненные кристаллы, в которых по трещинкам развивается тунгстенит, а срастания с ферберитом отсутствуют. В UF-свете шеелит из кварц-карбонат-сульфидных жил демонстрирует зональное строение, которое выражается в чередовании в разных зонах роста разнообразных цветовых оттенков синего. Минерал характеризуется близким уровнем (0.1 до 0.6 мас.%) концентраций МоО<sub>3</sub> во всех морфологических типах выделений из разных участков жил. Сумма РЗЭ + Ү в шеелите из кварц-карбонат-сульфидных жил в основном находится на уровне 1-2 тыс. ppm, снижаясь в отдельных зонах до 200-400 ррт и возрастая в других до 2-3 тыс. ррт. Спектры РЗЭ преимущественно имеют ассиметрично выгнутую форму за счет повышенных содержаний легких РЗЭ (Ce, Pr, Nd), с выраженной отрицательной Eu-аномалией, и лишь в позднем шеелите внешней зоны крупного кристалла, которая также отличается более высокими содержаниями Sr (до 400 ррт и более) по сравнению с 100-300 ррт в остальных зонах, отмечается слабая положительная Eu-аномалия. Обращает на себя внимание тесная ассоциация шеелита с кобальтином.

Шеелит из сульфидной минерализации в скарнах образует наиболее значимые скопления, достигающие в ряде случаев промышленных значений. Он встречается в виде относительно крупных (до нескольких мм) выделений неправильной, изометричной или слегка удлиненной формы с неровными очертаниями среди пирротина, халькопирита и магнетита. В этих минералах, как и в самом шеелите, присутствуют многочисленные реликты диопсида, замещенного амфиболами и другими водными силикатами. Текстурные соотношения шеелита с магнетитом и сульфидами свидетельствуют о его формировании до сульфидов в ряду следующей последовательности: диопсид  $\rightarrow$ магнетит  $\rightarrow$  апатит  $\rightarrow$  шеелит  $\pm$  молибденит(?)  $\rightarrow$ актинолит + пирротин + халькопирит. Минерал характеризуется униформной УФ-люминесценцией в синих тонах и высокой гомогенностью распределения содержаний MoO<sub>3</sub> (0.76–0.96 мас.%). В отличие от шеелита из других типов минерализации для него характерны высокие содержания Fe и Mg и их существенные вариации, а также самые низкие для шеелита месторождения Быстринское содержания P3Э + Y (1.4–33 ppm). Спектры P3Э шеелита из скарнов выгнуты в области Ho, Er, Yb, показывают обогащение тяжелыми P3Э и характеризуются резко выраженной положительной Euаномалией (Eu/Eu\* = 2.3–10.9).

Таким образом, полученные в ходе исследований и рассмотренные выше результаты продемонстрировали, что шеелит разнотипной рудной минерализации месторождения Быстринское отчетливо различается распространенностью, ансамблями ассоциированных минералов, цветом катодолюминесценции и флуоресценции в УФ-свете, составом и концентрациями макро- и микроэлементов, а также характером спектров РЗЭ. Эти отличительные особенности свидетельствуют о существенном несходстве условий формирования изученных типов руд, что позволяет рассматривать шеелит как принципиально важный генетический индикатор эволюции обстановок минералообразования. Ключевое значение при этом имеют такие показатели, как концентрации в шеелите Мо, тип и форма РЗЭ-спектров, которые в целом определяются как унаследованием химизма минералообразующих флюидов, так и особенностями изоморфного вхождения РЗЭ в структуру минерала и вариациями окислительно-восстановительных свойств минералообразующего флюида.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят В.И. Таскаева, Н.В. Трубкина и Т. Микуша (Т. Mikuš) за проведение исследований на микрозонде, Я.В. Бычкову — за анализ пород методом ICP-MS, а также В.Ю. Алексеева, А.В. Волкова, Б.И. Гонгальского и В.Ю. Прокофьева за предоставленные образцы пород и руд месторождения Быстринское. Выражаем глубокую признательность рецензентам, конструктивные замечания которых способствовали совершенствованию текста статьи.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проводились в рамках тематического плана НИР ИГЕМ РАН, тема № 0136-2019-0009 "Типоморфные характеристики рудообразующих систем магматогенных месторождений в геолого-тектонических обстановках с многометальной специализацией (Au, Ag-Cu, Pb, Zn-Mo, Sn, W, TR)" при финансовой поддержке проектов РФФИ № 18-05-00673 и № 19-05-00476.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Берзина А.П., Берзина А.Н., Гимон В.О., Крымский Р.Ш., Ларионов А.Н., Николаева И.В., Серов П.А. Шахтаминская Мо-порфировая рудно-магматическая система (Восточное Забайкалье): возраст, источники, генетические особенности // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 6. С. 764–786.

Бортников Н.С., Волков А.В., Галямов А.Л., Викентьев И.В., Аристов В.В., Лаломов А.В., Мурашов К.Ю. Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов в России: состояние и перспективы развития // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 97–119.

Бортников Н.С., Гамянин Г.Н., Викентьева О.В., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Бахарев А.Г. Состав и происхождение флюидов в гидротермальной системе Нежданинского золоторудного месторождения, Саха – Якутия, Россия // Геология руд. месторождений. 2007. Т. 49. № 2. С. 99–145.

Быстринское месторождение / Харитонов Ю.Ф. (ред.). Природные ресурсы Читинской области и Агинского бурятского автономного округа. Атлас инвестиционных предложений. Чита, 2002. С. 60–63.

Бычкова Я.В., Синицын М.Ю., Петренко Д.Б. и др. Методические особенности многоэлементного анализа горных пород методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2016. № 6. С. 56–63.

Зоненшайн Л.П., Кузьмин М.И., Натапов Л.М. Тектоника литосферных плит территории СССР. М.: Недра, 1990. Кн. 1. 327 с.

Зорин Ю.А., Беличенко В.Г., Рутитейн И.Г., Зорина Л.Д., Спиридонов А.М. Геодинамика западной части Монголо-Охотского складчатого пояса и тектоническая позиция рудных проявлений золота в Забайкалье // Геология и геофизика. 1998. Т. 39. № 111. С. 1578–1586.

Коваленкер В.А. Условия формирования и факторы крупномасштабного концентрирования золота порфировых и эпитермальных месторождений // Крупные и суперкрупные месторождения рудных полезных ископаемых. Том 2. Стратегические виды рудного сырья. М.: ИГЕМ РАН, 2006. С. 143–214.

Коваленкер В.А., Киселева Г.Д., Крылова Т.Л., Андреева О.В. Минералогия и условия образования золотоносного W-Мо-порфирового Бугдаинского месторождения, Восточное Забайкалье, Россия // Геология руд. месторождений. 2011. Т. 53. № 2. С. 107–142.

Коваленкер В.А., Абрамов С.С., Киселева Г.Д. и др. Крупное Быстринское Си-Аи-Fе месторождение (Восточное Забайкалье) – первый в России пример ассоциированной с адакитами скарново-порфировой рудообразующей системы // ДАН. 2016. Т. 468. № 5. С. 547–552. Коваленкер В.А., Трубкин Н.В., Абрамова В.Д., Пло-

тинская О.Ю., Киселева Г.Д., Борисовский С.Е., Языкова Ю.И. Типоморфные характеристика молибденита Си-Аи-Fе-порфирово-скарнового месторождения, Восточное Забайкалье, Россия // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 1. С. 68–90.

Кожугет Р.В., Монгуш А.А. О типохимизме шеелита разноглубинных проявлений золота западной Тувы // Успехи современного естествознания. 2016. № 12. С. 178–183.

Крылова Т.Л., Коваленкер В.А., Языкова Ю.И., Киселева Г.Д. Крупное Си-Аи-Fе месторождение Быстринское (Восточное Забайкалье) – РТD-параметры и состав флюидов при формировании руд в скарново-порфировой рудообразующей системе // Новые идеи в науках о Земле: XIII Междунар. науч.-практ. конф. Москва: Российский государственный геологоразведочный университет, 5–7 апреля, 2017 г. М.: МГРИ-РГГУ, 2017. Т. 2. С. 442–443.

Плотинская О.Ю., Бакшеев И.А., Минервина Е.А. Распределение РЗЭ в шеелите золото-порфирового месторождения Юбилейное (Ю. Урал) по данным LA-ICPMS // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 4. С. 401–410.

*Таусон Л.В., Баумштейн В.И., Зорина Л.Д.* Геохимические поля Быстринского рудного узла // Геология руд. месторождений. 1985. № 5. С. 34–43.

Федорова А.А., Чернышева Н.Е. Особенности формирования метасоматических образований и руд на Быстринском золото-железо-медном месторождении Восточного Забайкалья // Вестник ЧитГУ 2009. № 1 (52). С. 136–143. Шевчук Г.А., Харитонов Ю.Ф., Карманов А.Б. Перспективы развития минерально-сырьевой базы Юго-

Восточного Забайкалья // Горный журнал. 2010. № 5. С. 34–37.

Ярмолюк В.В., Кузьмин М.И., Воронцов А.А. Конвергентные границы Западно-Тихоокеанского типа и их роль в формировании Центрально-Азиатского складчатого пояса // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 12. С. 1831–1850.

*Berzina A.P., Berzina A.N., Gimon V.O.* Geochemical and Sr–Pb–Nd isotopic characteristics of the Shakhtama porphyry Mo–Cu system (Eastern Transbaikalia, Russia) // J. Asian Earth Sci. 2014. Vol. 79. P. 655–665.

*Cooke D.R., Hollings P., Walshe J.* Giant porphyry deposits – Characteristics, distribution and tectonic controls // Econ. Geol. 2005. Vol. 100. P. 801–818.

*Cooke D.R., Agnew P., Hollings P. et al.* Porphyry indicator minerals (PIMS) and porphyry vectoring and fertility tools (PVFTS) – Indicators of mineralization styles and recorders of hypogene geochemical dispersions halos // Proceedings of Exploration 17: Sixth Decennial International Conference on Mineral Exploration. Edited by V. Tschirhart and M.D. Thomas. 2017. P. 457–470.

*Dostal J., Kontak D.J., Chatterjee A.K.* Trace element geochemistry of scheelite and rutile from metaturbidite hosted quartz vein gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: Genetic implications // Mineralogy and Petrology. 2009. Vol. 97. P. 95–109.

*Fu Y., Sun X., Zhou H. et al.* In-situ LA-ICP-MS trace elements analysis of scheelites from the giant Beiya gold-polymetallic deposit in Yunnan Province, Southwest China and its metallogenic implications // Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 80. P. 828–837.

*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. Vol. 94. P. 423–438.

*Goldmann S., Melcher F., Gäbler H.-E., Dewaele S., De Clercq F., Muchez P.* Mineralogy and trace element chemistry of ferberite/reinite from tungsten deposits in Central Rwanda // Minerals. 2013. Vol. 3. P. 121–144.

*Hazarika P., Mishra B., Pruseth K.L.* Scheelite, apatite, calcite and tourmaline compositions from the Late Archean Hutti orogenic gold deposit: Implications for analogous two stage ore fluids. Ore Geol. Rev. 2016. Vol. 72. P. 989–1003.

*Hedenquist J.W., Arribas, A.J., Reynolds, J.R.* Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines // Econ. Geol. 1998. Vol. 93. P. 373–404.

*Hsu L.C.* Effects of Oxygen and sulfur fugacities on the scheelite-tungstenite and powellite-molybdenite stability relations // Econ. Geol. 1977. Vol. 72. P. 664–670.

*Kempe U., Oberthür Th.* Physical and geochemical characteristics of scheelite from gold deposits: A reconnaissance study // Proc. IV Biennial SGA Meeting. Turku, Finland. Balkema, Rotterdam. 1997. P. 209–212.

*Kovalenker V.A.* Porphyry-epithermal ore-forming systems: contours of problem // Problems of ore deposits and maximizing the prospecting efficiency. Tashkent: IMR. 2003. P. 148–149.

*Nassau K., Loiacono, G.M.* Calcium tungstate-III: trivalent rare earth substitution // J. Phys. Chem. Solids. 1963. Vol. 24. P. 1503–1510.

*Poulin R.S., Kontak D.J., McDonald A., McClenaghan M.B.* Assessing scheelite as an ore-deposit discriminator using its trace-element and REE chemistry // Can. Mineral. 2018. Vol. 56. P. 265–302. DOI: 10.3749/canmin.1800005

*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. Vol. 73 (11). P. 3381–3392.

*Seedorff E., Dilles J.H., Proffett J.M. Jr., et al.* Porphyry deposits: Characteristics and origin of hypogene features // Econ. Geol. 2005. 100th Anniversary Volume. P. 251–298.

*Sillitoe R.H.* Some metallogenic features of gold and copper deposits related to alkaline rocks and consequences for exploration // Mineralium Deposits. 2002. Vol. 37. P. 4–13.

*Sillitoe R.H.* Porphyry-copper systems // Econ. Geol. 2010. Vol. 105. P. 3–41.

*Song G., Qin K., Li G. et al.* Scheelite elemental and isotopic signatures: implications for the genesis of skarn-type W-Mo deposits in the Chizhou area, Anhui Province, eastern China // Am. Mineral. 2014. Vol. 99. No 2–3. P. 303–317.

*Sun K., Chen B.* Trace elements and Sr-Nd isotopes of scheelite: Implications for the W-Cu-Mo polymetallic mineralization of the Shimensi deposit, South China // Am. Mineral. 2017. Vol. 102. P. 1114–1128.

*Sun S.S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle compositions and processes // Magmatism in the Ocean Basins. 1989. Vol. 42. P. 313–345.

Xiong Y.-Q., Shao Y.-J., Zhou H.-D., Wu Q.-H., Liu J.-P., Wei H.-T., Zhao R.-C., Cao J.-Y. Ore-forming mechanism of quartz-vein-type W-Sn deposits of the Xitian district in

SE China: Implications from the trace element analysis of wolframite and investigation of fluid inclusion // Ore Geol. Rev. 2017. Vol. 83. P. 152-173.

Zhang Q., Zhang R.-Q., Gao J.-F., Lu J.-J., Wu J.-W. In-situ LA-ICP-MS trace element analyses of scheelite and wolframite: Constraints on the genesis of veinlet-disseminated and vein-type tungsten deposits, South China // Ore Geol. Rev. 2018. Vol. 99. P. 166–179. *Zorin Yu.A.* Geodynamics of the western part of the Mongolia–Okhotsk collisional belt, Trans-Baikal region Russia and Mongolia // Tectonophysics. 1999. Vol. 306. P. 33–56.

Zorin Yu.A., Zorina L.D., Spiridonov A.M., Rutshtein I.G. Geodynamic setting of gold deposits in Eastern and Central Trans-Baikal-Chita Region, Russia // Ore Geol. Rev. 2001. Vol. 17. P. 215–232.

### Scheelite of the Bystrinsky Skarn-Porphyry Cu-Au-Fe Deposit (Eastern Transbaikalia, Russia): Genetic Implications

V.A. Kovalenker<sup>1,\*</sup>, O.Yu. Plotinskaya<sup>1</sup>, G.D. Kiseleva<sup>1</sup>, E.A. Minervina<sup>1</sup>, S.E. Borisovskii<sup>1</sup>, O.M. Zhilicheva<sup>1</sup>, Yu.I. Yazykova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119017, Russia \*E-mail: kva@igem.ru

The first results of the study (methods of mineragraphy, cathodoluminescence (CL), electron-probe microanalysis (EPMA) and laser-ablation inductively-coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICPMS)) of scheelite from quartz-molybdenite and quartz-carbonate-sulfide vein-veinlet (porphyry type) are considered, as well as the magnetite-sulfide massive, veinlets and disseminated (skarn type) mineralization of the skarnporphyry Cu-Au-Fe deposit of Bystrinskoye (East Transbaikalia) – one of the largest gold-copper porphyry ore-fields in Russia. It has been established that scheelite, being not the main mineral of the deposit ores, is found almost everywhere, which makes it possible to identify its key features reflecting the specific features of the genesis, both of different types of mineralization and the deposit as a whole. It is shown that scheelite from different types of ore mineralization has clearly determined individual characteristics, differing in prevalence, ensembles of associated minerals, color of CL and fluorescence in the UV-light, composition and concentrations of macro- and microelements, as well as the nature of REE-spectra. These distinctive features testify to a significant difference in the conditions for the formation of the studied ore types and reveal the dependence on the physicochemical and compositional parameters of the mineral-forming medium, which makes it possible to consider scheelite as a fundamentally important genetic indicator of the evolution of mineral formation patterns. Concentrations of Mo in scheelite, the type and form of REE-spectra, which are generally, determined both by the inheritance of the mineral-forming fluid chemistry and the peculiarities of isomorphic occurrence of REE in the structure of the mineral, and variations in the redox properties of the mineral-forming fluid, are of key importance.

*Keywords:* scheelite, typomorphism, genetic feature, copper-porphyry type, gold, REE, laser-ablation, traceelements, Transbaikalia, skarn, geochemistry

**DOI:** https://doi.org/10.31857/S0016-777061667-88