

## **Состав рудообразующего флюида Спокойнинского месторождения вольфрама (Забайкалье, Россия)**

Прокофьев В. Ю.<sup>1</sup>, Боровиков А. А.<sup>2</sup>, Ишков Ю. М.<sup>3</sup>, Гетманская Т. И.<sup>4</sup>, Борисенко А. С.<sup>2</sup>, Зарайский Г. П.<sup>5</sup>, Ступак Д. Ф.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> ИГЕМ РАН, Москва, Россия, [vpr@igem.ru](mailto:vpr@igem.ru); <sup>2</sup> ИГ СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> БГИ СО РАН, Улан-Удэ, Россия; <sup>4</sup> ВИМС, Москва, Россия

<sup>5</sup> – ИЭМ РАН, Черногоровка, Россия; <sup>6</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

## **Composition of ore-forming fluids of the Spokoyninskoye tungsten deposit (Transbaykalia, Russia)**

Prokofiev V. Yu.<sup>1</sup>, Borovikov A. A.<sup>2</sup>, Ishkov Yu. M.<sup>3</sup>, Getmanskaya T. I.<sup>4</sup>, Borisenko A. S.<sup>2</sup>, Zarayskiy G. P.<sup>5</sup>, Stupak D. F.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> IGEM RAS, Moscow, Russia, [vpr@igem.ru](mailto:vpr@igem.ru); <sup>2</sup> GI SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup> BGI SB RAS, Ulan-Ude, Russia; <sup>4</sup> VIMS, Moscow, Russia

<sup>5</sup> – IEM RAS, Chernogolovka, Russia; <sup>6</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

**Summary.** The composition of fluid inclusions in quartz from ore assemblages of the Spokoyninskoye tungsten deposit has been analyzed by various methods. Concentrations of Na, K, B, Li, Fe, Mn, Rb, Sb, Bi, Pb, as well as of some other elements in aqueous phases of inclusions have been determined.

Спокойнинское месторождение вольфрама является классическим представителем грейзеновых месторождений вольфрама структурного типа минерализованных куполов (Рундквист и др., 1971), и в этом качестве вошло во многие учебники и справочники. Флюидные включения в рудах месторождения многократно изучались (Рейф, Бажеев, 1982, и др.), однако аппаратура для исследования состава флюидных включений совершенствуется, и новые методы позволяют получить новую информацию о составе флюидов. В настоящем сообщении излагаются результаты изучения состава флюидных включений в продуктивном кварце грейзенов и жил разными методами анализа высокой чувствительности и локальности и сравнение информативности разных методов. Предварительно все пробы и отдельные включения были изучены микротермометрическими методами. В результате исследований впервые получены оценки концентраций многих микроэлементов в рудообразующем флюиде Спокойнинского месторождения. Кроме того, разными методами изучен состав газовой фазы включений рудообразующего флюида.

Спокойнинское месторождение расположено в центральной части Монголо-Охотской зоны, в пределах крупного блока пород каледонского возраста. Месторождение приурочено к Спокойнинскому выступу Хангилай-Шилинской интрузии биотит-мусковитовых гранитов верхнеюрского кукульбейского комплекса. Оруденение Спокойнинского месторождения представлено вкрапленным вольфрамитом в грейзенах и грейзенизированных гранитах и вольфрамит-кварцевыми жилами.

Микротермометрические исследования флюидных включений производились в ИГЕМ РАН при помощи микротермокамеры THMSG-600 фирмы "Linkam" (Англия). КР-спектроскопия была сделана в ИГ СО РАН на спектрометре «Ramanog U-1000» (аналитик – А. П. Шебанин). Лазерная абляция с анализом состава флюида индивидуального включения методом ICP MS (в дальнейшем просто LA ICP MS) выполнялась в Институте геологии и минералогии СО РАН, на масс-спектрометре высокого разрешения с магнитным сектором и двойной фокусировкой ELEMENT фирмы FINNIGAN MAT, Germany, позволяющей одновременно определять концентрации широкого круга элементов. Атомно-эмиссионный анализ индивидуальных включений с лазерным вскрытием (АЭС ЛВ) производился в БГИ СО РАН по методике (Ишков, Рейф, 1990).

Валовый анализ состава флюидных включений (ICP MS вал.) был выполнен в ЦНИГРИ комплексом методов, включающим газовую хроматографию, ионную хроматографию и ICP MS, из навесок 0.5–1.0 г фракции 0.5–0.25 мм (аналитик – Ю. В. Васюта) по методике, опубликованной в работе (Кряжев и др., 2003). Некоторые пробы дополнительно были проанализированы в ГЕОХИ РАН методами газовой (Миронова и др., 1984) и ионной (Савельева и др., 1988) хроматографии.

Флюидные включения изучались в кварце, сингенетичном вольфрамиту. Был изучен кварц грейзенов и кварц несколько более поздних жил с вольфрамитом. В кварце обеих генераций были обнаружены углекислотно-водные включения, содержащие водный раствор, а также жидкую и газовую фазу углекислоты (рис. 1 а, г). Гомогенизируются эти включения при температурах от 273 до 310 °С. Они содержат водный раствор с

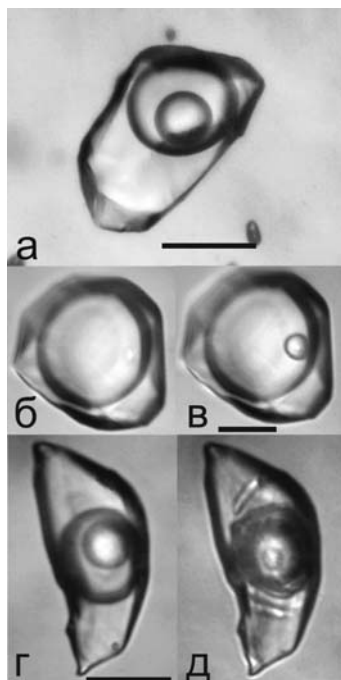


Рис. 1. Первичные углекислотно водные (а, г, д) и существенно углекислотные (б, в) включения в продуктивном кварце Спокойненского месторождения.

а, б, г – +20 °С, в – +18 °С, д – +5 °С, виден удлиненный кристалл неизвестной фазы. Масштаб 10 мкм.

Ris. 1. Primary three-phase inclusion with liquid CO<sub>2</sub> (a, g, d) and substantially gas inclusion with liquid CO<sub>2</sub> (b, v) in ore quartz of Spokoyenskoye deposit.

a, b, g – +20 °С, v – +18 °С; d – +5 °С, visible of lengthen crystal of unknown phase. Scale bar 10 mkm.

концентрацией солей 42–71 г/кг раствора и углекислоты 3.1–5.6 моль/кг раствора. При криометрических исследованиях в растворе включений выпадают удлиненные кристаллы, растворяющиеся при температурах от +6.5 до +12.1°С. На основании оптических свойств было высказано предположение, что эта фаза является соединением фтора (Рейф, Бажеев, 1982). Судя по объемным соотношениям, элементы, входящие в состав неизвестной кристаллической фазы, должны находиться в растворе в концентрациях около 1-2 мас.%. Совместно с углекислотно-водными встречаются сингенетичные им существенно углекислотные включения (рис. 1 б, в), свидетельствующие о гетерогенном состоянии флюида. Гомогенизация включений плотной углекислоты происходит при температурах от 13.9 до 28.7 °С в жидкость. Температура плавления углекислоты изменяется от –57.9 до –58.2 °С, что говорит о присутствии в ней небольших примесей других газов. Плотность углекислотной фазы составляет от 0.64 до 0.83 г/см<sup>3</sup>. Давление при формировании продуктивных ассоциаций изменялось от 1.1 до 1.6 кбар при изменении температур от 273 до 310 °С.

Результаты исследования состава включений приведены в табл. 1 и 2. Оценены концентрации в рудообразующем флюиде многих элементов, важных для понимания генезиса месторождения. Данные разных методов обнаруживают хорошую сходимость для ряда элементов: К, В, Fe, Cu, Sb, Ва, La, Се и Pr. Оценка концентраций других элементов (Fe, Sn, Ag, Sb, Cs, Ва, Hg, Pb, Rb) валовыми методами получается явно заниженной по сравнению с результатами, полученными при изучении индивидуальных включений. Особенно наглядно это наблюдается на величине К/Rb отношения, значения которого, полученные разными методами (табл. 1), различаются в 4-20 раз. Однако все полученные значения К/Rb отношения укладываются в диапазон, характерный для флюидов гранитоидных систем (Irber, 1999), т. е.

использование данных валовых методов в данном случае не привело к изменению генетических выводов. Высокие концентрации лития в растворе также указывают на гранитоидный источник рудообразующих флюидов. Следует учесть и то, что многие элементы (Li, W, Mo, Co, Ni, большая часть редких земель) пока определяются только валовыми методами, поскольку для их определения в индивидуальных включениях необходима очень высокая чувствительность.

Таблица 1. Оценка концентраций (г/кг р-ра) некоторых элементов в рудообразующем флюиде Спокойненского месторождения разными методами

Компонент	Метод		
	LA ICP MS	АЭС ЛВ	ICP MS (вал)
T гом., °C	310-290	310-290	310-290
C <sub>NaCl</sub>	40-30	40-30	40-30
Na	60-12	Не опр.	5.07-1.32
K	0.9-0.2	Не опр.	1.84-0.20
Mg	Не обн.	Не обн.	0.046
B	Не обн.	0.75-0.16	2.31-0.20
Li	Не опр.	Не опр.	1.04-0.02
Mn	Не обн.	Не опр.	0.017-0.004
Fe	8-1.1	3.74-1.27	0.36-0.17
Co	Не обн.	Не опр.	0.0004-0.0001
Ni	Не обн.	Не опр.	0.018-0.004
Mo	Не обн.	Не обн.	0.006-0.005
W	Не опр.	Не опр.	0.66-0.004
Cu	0.1-0.05	0.32-0.06	0.12-0.02
Ag	0.05	Не обн.	0.006-0.0006
Sb	0.03	Не опр.	0.01-0.002
Sn	2	Не обн.	0.002-0.0005
Cs	0.2	Не опр.	0.02-0.009
Ba	0.05	Не опр.	0.02-0.005
La	0.0002	Не опр.	0.0087-0.00003
Ce	0.002	Не опр.	0.026-0.00005
Pr	0.00004	Не опр.	0.0038-0.00006
Nd	Не обн.	Не опр.	0.0127-0.0002
Sm	Не обн.	Не опр.	0.0017-0.00004
Eu	Не обн.	Не опр.	0.0004
Gd	Не обн.	Не опр.	0.0013
Tb	Не обн.	Не опр.	0.0001
Dy	Не обн.	Не опр.	0.0004-0.00002
Ho	Не обн.	Не опр.	0.00006
Hg	0.07	Не опр.	0.003-0.001
Pb	0.6	Не опр.	0.009-0.002
Bi	0.01	Не опр.	0.002-0.00001
Rb	0.1	Не опр.	0.015-0.005
K/Rb	9	Не опр.	181-32

Кроме приведенных в таблице данных, в составе растворов методом ионной хроматографии обнаружены хлор (3.1–0.8) и фтор (0.38–0.11 г/кг р-ра). Судя по полученным данным, маловероятно, что неизвестная фаза в растворе углекислотно-водных включений может быть соединением фтора. Более вероятно, что эта фаза содержит железо либо бор. В газовой фазе, кроме углекислоты, КР-спектроскопией обнаружены азота и метан. Наличие метана во флюиде согласуется с восстановленной формой железа в редкометальных гранитоидах, с которыми связано оруденение Спокойнинского месторождения. Газовая хроматография валовых проб дает усредненные значения составов газовой фазы, скрывая эту информацию. В данном случае преимущество методов исследования индивидуальных флюидных включений перед валовыми методами очевидно.

Таблица 2. Состав газовой фазы флюидных включений в продуктивном кварце Спокойнинского месторождения по данным разных методов.

CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
КР-спектроскопия		
93.9	4.1	2.0
86.2	10.4	3.4
82.87	1.1	15.9
82.28	0.46	17.25
76.3	0.88	22.38
Газовая хроматография		
98.77	0.70	0.53
97.83	1.27	0.90

Проведенные исследования позволили получить важную информацию о составе рудообразующего флюида Спокойнинского месторождения. Однако более важен вывод о том, что на современном уровне развития техники целесообразно сочетать использование валовых и индивидуальных методов исследования флюидных включений для получения максимально полной информации о составе флюидов.

*Исследования поддержаны грантами РНП.2.1.1.702 и РФФИ 08-05-00915.*

#### Литература

- Ишков Ю. М., Рейф Ф. Г. Лазерно-спектральный анализ включений рудоносных флюидов в минералах. Новосибирск: Наука, 1990. 93с.
- Кряжев С. Г., Васюта Ю. В., Харрасов М. К. Методика валового анализа включений в кварце // Матер. XI междунар. конф. по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 2003. С. 6–10.
- Миронова О. Ф., Ростockая Н. М., Савинов И. М. Применение пирохроматографии для определения углеводородов в природных минералах // Журнал аналитической химии. 1984. Т. 39. Вып. 10. С. 1881–1886.
- Рейф Ф. Г., Бажеев Е. Д. Магматический процесс и вольфрамовое оруденение. Новосибирск: Наука, 1982. 159с.
- Рундквист Д. В., Денисенко В. К., Павлова И. Г. Грейзеновые месторождения (онтогенез и филогенез). М.: Недра, 1971. 328с.
- Савельева Н. И., Прокофьев В. Ю., Долгоносов А. М., Наумов В. Б., Миронова О. Ф. Использование метода ионной хроматографии при изучении анионного состава растворов флюидных включений // Геохимия. 1988. №3. С. 401–408.
- Audetat A., Gunter D., Heinrich C. A. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia) // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. V. 64. №. 19. P. 3373–3393.
- Borisenko A.S. Borovikov A.A. Reif F.G. Analysis of fluid inclusions using modern techniques and problems of data interpretation // Metallogeny of the Pacific Northwest: Tectonics, Magmatism and Metallogeny of Active Continental Margins: Proceedings of the Interim IAGOD Conference, Vladivostok, 1 – 20 september 2004. Vladivostok: Dalnauka, 2004. P. 281–283.
- 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. et Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 3/4. P. 489–508.