

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ВОЛЬФРАМА В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД ПРИМОРЬЯ****Ф.И. Ростовский***Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

Поведение вольфрама в магматическом процессе обусловлено его переменной валентностью и характером изменения редокс-потенциала кристаллизующихся систем. При кристаллизации толеитовых расплавов преобладает кристаллохимическое рассеяние вольфрама, связанное с изоморфным вхождением ионов  $W^{4+}$  в решетку породообразующих магнезиально-железистых силикатов, плагиоклазов и титановых минералов. Значительный рост редокс-потенциала в процессе магматической дифференциации известково-щелочных серий пород повышает валентность ионов вольфрама в расплаве. Переход  $W^{4+}$  в  $W^{6+}$  является динамичным геохимическим “барьером”, определяющим смену кристаллохимического рассеяния вольфрама его эманационным концентрированием во флюидной (флюидно-гидротермальной) фазе расплавов совместно со щелочами. Масштабы эманационного концентрирования вольфрама в гранитоидах зависят от геодинамической обстановки, при которой происходил процесс кристаллизации конкретных массивов. Критерием потенциальной вольфрамоносности гранитоидов может служить отношение содержания вольфрама в породе к количеству вольфрама, которое содержится во всем объеме породообразующего кварца, кристаллическая решетка которого исключает изоморфное вхождение в нее вольфрама. При сравнительно низких значениях этого показателя (до 4) гранитоиды Сихотэ-Алиня потенциально рудоносны на молибденит-шеелитовое оруденение. При повышении значения этого показателя гранитоиды становятся потенциально рудоносными на апатит-шеелит-колчеданное оруденение, а затем - на вольфрамитовое и вольфрамит-касситеритовое оруденение с явно выраженной тенденцией повышения оловоносности магматогенно-рудных систем.

**Ключевые слова:** Сихотэ-Алинь, магматизм, геохимия вольфрама, магматогенно-рудные системы.

**ВВЕДЕНИЕ**

Особенностью металлогении Тихоокеанской окраины Азии является широкое развитие вольфрамовой минерализации, примером чему служат многочисленные месторождения и проявления вольфрама Востока России, Кореи, Юго-Восточного Китая и Юго-Западной Японии. Хотя для таких месторождений характерна как генетическая, так и парагенетическая связь с гранитоидами, роль магматических образований, наиболее близких к оруденению, в геохимическом цикле вольфрама остается недостаточно выясненной [1]. Многие исследователи [8, 10, 12, 18] считают, что рудоносные гранитоиды этого региона отличаются от нерудоносных как по средним содержаниям в них вольфрама, так и по относительно высокой дисперсии его содержаний. Автор статьи, в течение ряда лет занимавшийся изучением магматических критериев вольфрамового оруденения в Приморье [19-21, 24], пришел к выводу, что между гранитоидами Сихотэ-Алиня, сопровождавшимися вольфрамовым оруденением, и гранитоидами, в связи с которыми вольфрамовая минерализация не известна (рис. 1), не отмечается статистически значимого различия по среднему содержанию в них вольфрама. Повышенные его концентрации в различных по со-

ставу неизменных гранитоидах, обычно отклоняющиеся в 1.5-2.5 раза по сравнению со средним содержанием в данном типе пород, характеризуют лишь то количество вольфрама, которое в процессе кристаллизации осталось “захороненным” в кристаллической решетке породообразующих минералов и не играло существенной роли в процессе рудообразования. Потенциальная рудоносность магматических комплексов обусловлена, в основном, эманационным концентрированием металла [26]. Поэтому решение вопроса об условиях смены кристаллизационного рассеяния вольфрама его эманационным накоплением представляет несомненный интерес при разработке поисковых критериев вольфрамового оруденения.

**ВОЛЬФРАМ В ИНТРУЗИВНОМ ПРОЦЕССЕ**

Поведение вольфрама в процессе формирования магматических пород является непосредственным отображением типоморфных свойств этого элемента и обусловлено его переменной валентностью, размерами ионного радиуса и характером химической связи с другими элементами. Хотя ионные радиусы (в  $10^{-10}$  м)  $W^{4+}$  (0,68) и  $W^{6+}$  (0,65) близки между собой, энергетические характеристики ионов  $W^{4+}$  и  $W^{6+}$  существенно отличаются. Электроотрицатель-

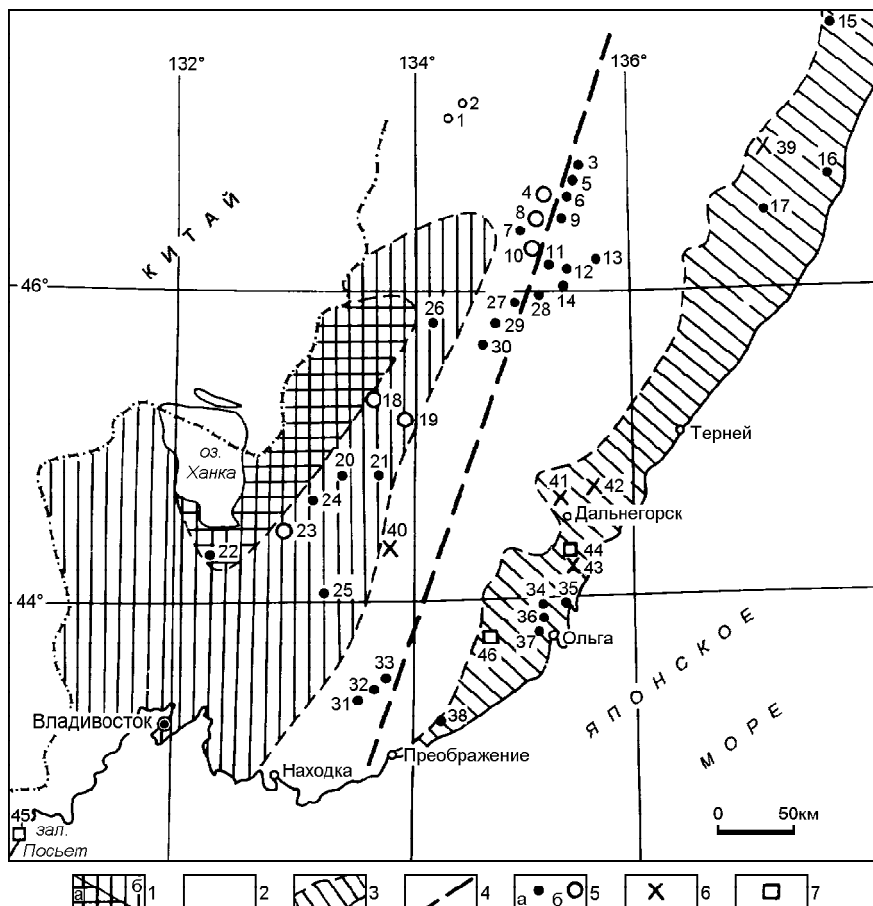


Рис. 1. Схема района исследований.

1 - Ханкайский массив (а) и его обрамление (б); 2 - Сихотэ-Алинская складчатая область; 3 - Восточно-Сихотэ-Алинский вулканический пояс; 4 - Центральный разлом; 5 - интрузивные массивы (а - с W(Sn-W) минерализацией, б - безрудные): 1 - Лермонтовский, 2 - Олимпийский, 3 - Бисерный, 4 - Предок, 5 - Восток-2, 6 - Дальнинский, 7 - Радужный, 8 - Козинский, 9 - Излучинский, 10 - Усть-Дальнинский, 11 - Дальне-Арминский, 12 - Усть-Микулинский, 13 - Арминский, 14 - Забытый, 15 - Вуэля-Кемани, 16 - Бобковский, 17 - Максимовский, 18 - Глазковский, 19 - Шетухинский, 20 - Шибановский, 21 - Марьяновский, 22 - Павловский, 23 - Черниговский, 24 - Синегорский, 25 - Анучинский, 26 - Троицкий, 27 - Капитулинский, 28 - Правобережный, 29 - Белогорский, 30 - Юрга-Ключ, 31 - Водопадный, 32 - Беневоской, 33 - Горячий, 34 - Судновский, 35 - Владимирский, 36 - Широкопадинский, 37 - Чащевитый, 38 - Валентиновский; 6 - проявления вулканических стекол: 39 - р. Паньковка, 40 - Чугуевское месторождение, 41 - р. Нежданка, 42 - р. Иманка, 43 - Богопольское месторождение; 7 - бурые угли с повышенными концентрациями вольфрама: 44 - участок Возный Зеркального месторождения, 45 - Хасанское месторождение, 46 - участок Угольный Березовского месторождения.

ность  $W^{4+}$  составляет 837 кДж/моль,  $W^{6+}$  - 984 кДж/моль [7]. В высокобарических условиях энергетически более выгодно существование вольфрама в четырехвалентной форме, т.к. плотность диоксида вольфрама ( $WO_2$ ) - 12.2 т/м<sup>3</sup>, а триоксида ( $WO_3$ ) - 7.23 т/м<sup>3</sup>. Заметно отличаются такие характеристики, как энтальпия образования оксидов  $W^{4+}$  и  $W^{6+}$ , энергия разрыва химической связи  $W^{4+} - O^{2-}$  и  $W^{6+} - O^{2-}$  и др. [7], что объясняет гораздо более тесную связь ионов  $W^{4+}$  с алюмо-кремневыми тетраэдрами, слагающими силикатный "каркас" магмы.

При образовании глубинных толеитовых расплавов, характеризующихся низкими значениями окислительно-восстановительного потенциала (редокс-потенциала),  $W^{4+}$  тесно ассоциирует с  $Ti^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  и по мере кристаллизации этих расплавов органично "вписывается", в пределах изоморфной емкости, в кристаллическую решетку магнезиально-железистых силикатов, плагиоклазов и титановых минералов. Замещение ионов в структурах породообразующих минералов идет по схемам изовалентного ( $W^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ ) и гетеровалентного изоморфизма:  $W^{4+} \rightarrow 2Mg^{2+}$ ,  $W^{4+} \rightarrow 2Fe^{2+}$ ,  $W^{4+} \rightarrow 2Ca^{2+}$ . Характерно, что кристаллическая решетка рутила ( $TiO_2$ ) полностью идентична кристаллической ре-

шетке диоксида вольфрама ( $WO_2$ ) [17]. Изоморфным замещением объясняется, в частности, прямая корреляционная зависимость между содержанием вольфрама и титана в разновозрастных базальтоидах Сихотэ-Алиния (рис. 2). Аналогичная зависимость характерна и для базальтов Луны, причем, как отмечает А.Рингвуд [18], абсолютная распространенность

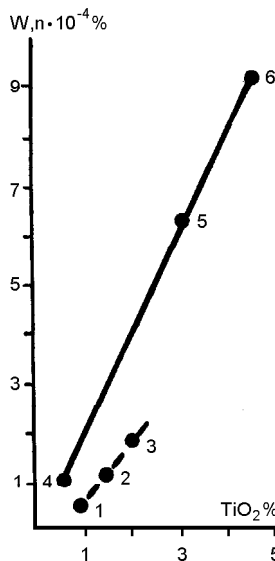


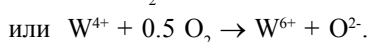
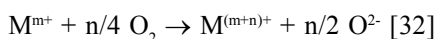
Рис. 2. Соотношение W и  $TiO_2$  в базальтоидах.

1 - оливиновые базальты шунфанской свиты (неоген) [10]; 2 - андезибазальты кузнецовской свиты (палеоген) - 5 проб; 3 - диабазы скалистореченской толщи (ранний-средний карбон) - 7 проб; 4 - зеленое вулканическое стекло Луны (Apollo-15) [31]; 5 - лунный реголит (Луна-16) [5]; 6 - лунный базальт (Луна-16) [5].

вольфрама в земных океанических толеитах, лунных морских базальтах и исходной магме лунных материков почти одинакова.

В отличие от толеитовых серий пород с ярко выраженным кристаллохимическим рассеянием вольфрама, в известково-щелочных сериях наблюдается последовательная смена кристаллохимического рассеивания вольфрама его эманационным накоплением. При кристаллизации наиболее ранних дифференциатов таких серий, происходящей при относительно низком редокс-потенциале,  $W^{4+}$  изоморфно замещает как  $Ca^{2+}$  в решетках плагиоклазов и амфиболов, так и  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в решетках магнезиально-железистых силикатов. Кристаллическая структура плагиоклазов с искаженными кубами для  $Ca^{2+}$ , разделяющимися на две тригональные призмы, позволяет размещаться в них ионам  $W^{4+}$ , имеющим шестерную координацию, также в виде тригональных призм [2]. Хотя плагиоклазы, являясь широко распространенными минералами известково-щелочных серий пород, содержат значительное количество изоморфного вольфрама, заметно влияющего на геохимический фон породы, концентрации его в магнезиально-железистых силикатах гораздо выше, поскольку структура их кристаллических решеток допускает крайнее разнообразие ионных замещений. В частности, если в плагиоклазах из различных по возрасту и составу гранитоидов Сихотэ-Алиня среднее содержание вольфрама составляет  $2.4 \cdot 10^{-4}$  % при колебаниях от 0.4 до  $10 \cdot 10^{-4}$  %, то в амфиболах оно повышается до  $3.2 \cdot 10^{-4}$  % при вариациях содержаний от  $0.8 \cdot 10^{-4}$  % до  $2 \cdot 10^{-3}$  %, а в биотитах достигает  $3.7 \cdot 10^{-4}$  % при колебаниях от  $0.4 \cdot 10^{-4}$  % до  $1 \cdot 10^{-2}$  % [10].

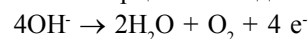
Магматическая дифференциация известково-щелочных серий ведет к последовательному образованию пород, все более обогащающихся кремнеземом и щелочами. Процесс полимеризации ионов  $SiO_4^{4-}$ , ведущий в конечном итоге к появлению кварца в породе, сопровождается ростом окислительного потенциала системы. Повышение щелочности, вызванное падением активности ионов водорода [11], также повышает редокс-потенциал кристаллизующейся системы, что проявляется как в последовательном повышении железистости амфиболов и биотитов при некотором увеличении в них степени окисленности железа, так и в появлении среди поздних лейкократовых гранитов этих серий аксессуарного магнетита. Рост окислительного потенциала обуславливает переход ионов  $W^{4+}$  вначале в  $W^{5+}$ , а затем в  $W^{6+}$ , так как взаимодействие разновалентных форм элемента М в магматических расплавах зависит от редокс-реакций типа:



Повышение щелочности расплавов ведет к возрастанию в них доли окислительных форм элементов переменной валентности [3], а поскольку редокс-реакции являются экзотермическими, понижение температуры кристаллизации расплавов усиливает этот процесс. Таким образом, в расплавах, формирующихся в ходе магматической дифференциации известково-щелочных серий, равновесие  $W^{4+} \rightleftharpoons W^{6+}$  последовательно смещается вправо. Эманационное концентрирование вольфрама, обусловленное способностью его ионов полимеризоваться в щелочной обстановке с образованием поли- и гетерополикислот типа вольфраматосиликатов, вольфраматифосфатов и др. [17], появляется в широком интервале фугитивности кислорода от  $10^{-9}$  до  $10^{-0.7}$  атм. [33]. Рост  $fO_2$  не только усиливает степень разделения микрокомпонентов в расплаве, но и резко поднимает высокотемпературную границу начала этого процесса [33].

Переход ионов вольфрама из четырехвалентного в шестивалентное состояние является динамическим геохимическим "барьером", определяющим смену кристаллохимического рассеивания вольфрама его эманационным накоплением. Динамика такого перехода, в свою очередь, регулируется появлением в расплавах флюидной фазы, последовательно обогащающейся вначале гидроксил-ионами  $OH^-$  (за счет отщепляющихся ионов  $O^{2-}$  при редокс-реакциях), а затем  $Cl^-$ . Последний, наряду с  $OH^-$ , частично входит в решетку амфиболов и биотитов. Рост давления флюидной фазы при дальнейшей кристаллизации расплава обуславливает появление в нем гидратированных ионов  $Na^+$  и  $K^+$ , с которыми вольфрам образует устойчивые комплексные соединения. Последние концентрируются в интерстициях кристаллизующегося силикатного каркаса породы, состоящего из магнезиально-железистых силикатов и плагиоклазов, захвативших часть  $W^{4+}$  в виде изоморфной примеси. Характерно, что по мере уменьшения основности плагиоклазов степень кристаллохимического рассеивания в них вольфрама закономерно убывает (рис. 3, табл. 1).

Граница между флюидными расплавами и гидротермальными растворами в процессе кристаллизации магмы является крайне подвижной и определяется возникновением молекул структурной воды, слабо связанной водородными связями с силикатной частью расплава. Дальнейший рост давления флюидной фазы, увеличивая степень полимеризации зарождающегося гидротермального раствора, резко понижает вязкость расплава [30]. При этом заметно повышается парциальное давление кислорода.



Протогидротермы, являясь ионно-молекулярными растворами хлоридов щелочных и щелочно-зе-

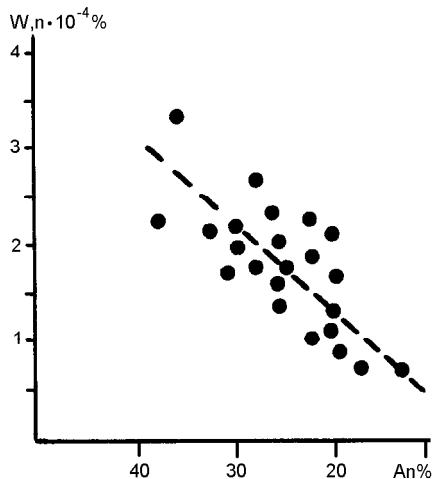


Рис. 3. Характер распределения вольфрама в плагиоклазах различной основности.

Таблица 1. Средние содержания вольфрама в плагиоклазах из гранитов Приморья.

| Массив и его возраст               | $W, n \cdot 10^{-4} \%$ | Состав Pl (% An) | “Средне-взвешенный” состав зональных Pl |
|------------------------------------|-------------------------|------------------|---|
| Павловский (Pz <sub>1</sub> )      | 1.6                     | 20               | -                                       |
| Шибановский (S-D)                  | 0.6                     | 16-10            | 12                                      |
| Глазковский (S-D)                  | 0.6                     | 20-16            | -                                       |
| Ново-Гордеевский (S-D)             | 1.2                     | 22-20            | -                                       |
| Анучинский (S-D)                   | 1.6                     | 30-28            | -                                       |
| Черниговский (C <sub>1-2</sub> )   | 1.8                     | 24-20            | 22                                      |
| Шетухинский (C <sub>1-2</sub> )    | 2.1                     | 40-36            | 38                                      |
| Козинский (K <sub>1</sub> )        | 0.8                     | 35-16            | 22                                      |
| Дальнинский (K <sub>1</sub> )      | 0.8                     | 25-15            | 20                                      |
| Бисерный (K <sub>1</sub> )         | 1.3                     | 39-20            | 25                                      |
| Предок (K <sub>1</sub> )           | 1.6                     | 30-28            | -                                       |
| Излучинский (K <sub>1</sub> )      | 1.8                     | 42-20            | 30                                      |
| Радужный (K <sub>1</sub> )         | 2.0                     | 40-25            | 30                                      |
| Усть-Дальнинский (K <sub>1</sub> ) | 2.0                     | 35-20            | 32                                      |
| Марьяновский (K <sub>1</sub> )     | 2.2                     | 22-18            | 20                                      |
| Олимпийский (K <sub>1</sub> )      | 3.2                     | 58-22            | 36                                      |
| Водопадный (K <sub>2</sub> )       | 1.1                     | 20-18            | -                                       |
| Правобережный (K <sub>2</sub> )    | 1.5                     | 28-20            | 25                                      |
| Беневской (K <sub>2</sub> )        | 1.7                     | 30-16            | 24                                      |
| Максимовский (K <sub>2</sub> )     | 1.8                     | 28-15            | 25                                      |
| Белогорский (K <sub>2</sub> )      | 2.0                     | 20-18            | -                                       |
| Валентиновский (K <sub>2</sub> )   | 2.3                     | 30-20            | 26                                      |
| Владимирский (K <sub>2</sub> )     | 2.5                     | 30-22            | 28                                      |

мельных элементов, легко разрушают поли- и гетерополисоединения вольфрама флюидной фазы [17]. Это приводит к появлению во флюидно-гидротермальной фазе расплава таких концентраций ионов  $W^{6+}$ , которых достаточно для появления аксессуарных вольфрамов - шеелита и вольфрамита. Репе-

ром завершения процесса кристаллохимического рассеивания вольфрама может служить появление в породах аксессуарного апатита, обогащенного вольфрамом. При микронзондовом анализе апатитов из ряда гранитоидов Сихотэ-Алиня [22] установлено, что вольфрам в них в виде изоморфной примеси присутствует в крайне незначительных количествах, а основными его концентраторами являются микровключения шеелита и, редко, вольфрамита. Характерно, что образование шеелитов с тетраэдрическими радикалами  $WO_4^{2-}$  идет в более восстановительной обстановке по сравнению с вольфрамитом, характеризующимся развитием искаженных октаэдров  $WO_6$  [3], поскольку отношение суммы восстановленных газов к окисленным из газовой-жидких включений в шеелитах составляет 1.2-0.9, тогда как в вольфрамитовых оно не превышает 0.5-0.3 [6]. Минеральный вид аксессуарных вольфрамов, кроме фугитивности кислорода, также тесно связан с соотношением хлоридов Na и K во флюидно-гидротермальной фазе кристаллизующихся магматических камер. Высокая активность натрия вызывает различную по масштабам автометасоматическую альбитизацию гранитоидов с появлением аксессуарного шеелита (массивы Арминский, Вуэлля-Кемани и др.). Увеличение потенциала калия приводит к последовательной смене автометасоматической альбитизации калишпатизацией, а затем грейзенизацией. В апикальных частях интрузивов, испытавших такой последовательный автометасоматоз, наблюдалось замещение аксессуарного шеелита вольфрамитом (Валентиновский массив), а иногда - замещение шеелита вольфрамитом, а последнего - касситеритом (Капитулинский массив). Гранитоиды Сихотэ-Алиня, в которых отношение  $K_2O/Na_2O$  лежит в пределах 1.1-1.4, сопровождаются шеелитовой минерализацией, тогда как граниты, в которых эти соотношения превышает 1.7, характеризуются развитием вольфрамитовой и вольфрамит-касситеритовой минерализации [21]. Для первой группы гранитоидов (Соколовский, Лермонтовский и др. массивы) характерны также высокие значения (более 0.4) коэффициентов корреляции вольфрама с молибденом, тогда как граниты второй группы (массивы Юрта-Ключ, Дальне-Арминский и др.) отличаются значимыми отрицательными коэффициентами корреляции вольфрама с молибденом (менее - 0,4).

Высокий потенциал калия обуславливает появление во флюидно-гидротермальной фазе кристаллизующихся массивов вольфрамов калия, обладающих гораздо более высокой растворимостью по сравнению с вольфрамитом натрия и, поэтому, сохраняющимися в подвижном состоянии до конца процесса кристаллизации интрузивов. Этим объясняются высокие концентрации вольфрама в породо-

образующем кварце некоторых гранитных массивов Приморья (Водопадный -  $3.5 \cdot 10^{-4}$  %, Анучинский -  $4 \cdot 10^{-4}$  %, Черниговский -  $4.8 \cdot 10^{-4}$  %). Для таких кварцев характерно присутствие газовой-жидких включений хлоридно-натриево-калиевого состава, обогащенных углекислотой. Поскольку кристаллическая решетка кварца исключает изоморфное вхождение в нее вольфрама, а микропримесей его собственных минералов нами не обнаружено, вольфрам, вероятно, концентрируется в таких включениях. Следует отметить, что высокие содержания вольфрама во флюиде, захваченном магматическим кварцем, установлены Ф.Г. Рейфом [16] по результатам лазерно-спектрального анализа сопутствующих флюидных включений.

Для многих гранитоидных массивов Сихотэ-Алиня, характеризующихся обилием газовой-жидких включений в магматическом кварце, но содержащих относительно невысокие концентрации вольфрама (Белогорский -  $0.8 \cdot 10^{-4}$  %, Владимирский -  $1.1 \cdot 10^{-4}$  %, Чащевитый -  $1.2 \cdot 10^{-4}$  % и др.), характерны гнездообразные скопления вольфрамита и, реже, касситерита в ассоциации с топазом, мусковитом и кварцем, локализующиеся на плоскостях пологих прототектонических трещин отдельности. Структурный контроль вольфрамитовой минерализации прототектоникой интрузивных массивов обусловлен явлениями гидроразрыва, т.е. гидродинамическим напором возникающей при магматической дистилляции флюидно-гидротермальной фазы [15]. Щелочной характер последней в еще большей степени способствует автоматоматической переработке пород вдоль contractionных трещин и прогрессивно усиливает явления гидроразрыва. Наиболее интенсивно такие процессы проявляются при региональных тектонических подвижках, происходящих синхронно с кристаллизацией интрузивных массивов и вызывающих их неоднократную декомпрессию со "вскипанием" расплава. При этом происходит не только большеобъемное автоматоматическое замещение гранитов, но и формирование рудных тел с разновозрастными минеральными ассоциациями, зарождающимися в автоматоматически измененных гранитах в виде прожилково-вкрапленного оруденения, и переходящего затем в жилы выполнения. Последние протягиваются из эндоконтактов массивов во вмещающие породы (Усть-Микулинский, Забытый и др. массивы). Генетическая связь вольфрамового оруденения с гранитами в этом случае не вызывает сомнения. Хотя наиболее широко такие рудоносные граниты в Сихотэ-Алинской складчатой области проявлены вблизи Центрального разлома, аналогичные по условиям кристаллизации разновозрастные граниты с вольфрамовой минерализацией известны также на Ханкайском массиве (Павловский интрузив) и

его обрамлении (Синегорский и Троицкий массивы), а также в пределах Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса (Судновский, Бобковский и др. массивы).

#### ВОЛЬФРАМ В ВУЛКАНИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Среди вулканитов Восточно-Сихотэ-Алинского пояса наиболее высокие концентрации вольфрама ( $3.8-5 \cdot 10^{-4}$ %) характерны для вулканических стекол, развитых в составе богопольского (поздний маастрихт-даний) и верхнекедровского (эоцен) риолитовых вулканических комплексов. Типоморфной особенностью этих молодых вулканитов является присутствие в них аксессуарного ильменита и муассанита, а также наличие гепоксидов, представленных микросферическими и микропластинчатыми выделениями самородного железа, нередко в ассоциации с самородной медью, свинцом и цинком [27, 28]. Сохранение самородных металлов в риолитах и в генетически связанных с ними вулканических стеклах обусловлено быстрым переохлаждением в близповерхностных условиях магматического расплава, зародившегося в глубинной высокобарической восстановительной обстановке, о чем говорит ассоциация самородного железа с муассанитом. Интенсивное "замораживание" риолитового расплава привело к образованию по обрамлению гепоксидов тончайшей стекловатой пленки, препятствующей окислению металлов, участками превращенной в кварц-полевошпатовый микроагрегат с примесью хризотил-асбеста и мусковита.

Парагенезис самородных металлов с ильменитом и муассанитом в молодых риолитовых вулканитах Сихотэ-Алиня, указывающий на крайне восстановительный характер магматической системы, позволяет считать, что вольфрам в ней находится в низковалентной форме ( $W^{4+}$ ). Прямая корреляционная зависимость между вольфрамом и натрием в этих породах говорит о высоком геохимическом родстве этих элементов в риолитовых расплавах.

Характерно, что скачкообразное повышение концентраций вольфрама наблюдается при достижении общей щелочности расплава порядка 7-8% (рис. 4, табл. 2). Такой уровень общей щелочности отвечает началу микроликвации вольфрамсодержащей силикатной системы с экстрагированием вольфрама в обогащенную натрием фазу и появлением микрозародышей щелочных соединений  $W^{6+}$  [29]. Для молодых риолитов Сихотэ-Алиня, с которыми связаны вулканические стекла, характерны явления ликвационной расслоенности, приводящие к появлению пород с тонкоритмичной текстурой, состоящих из чередования стекловатых и слабо раскристаллизованных разновидностей. Микронзондовый анализ этих пород [14] говорит о том, что стекловатые разновидности сло-

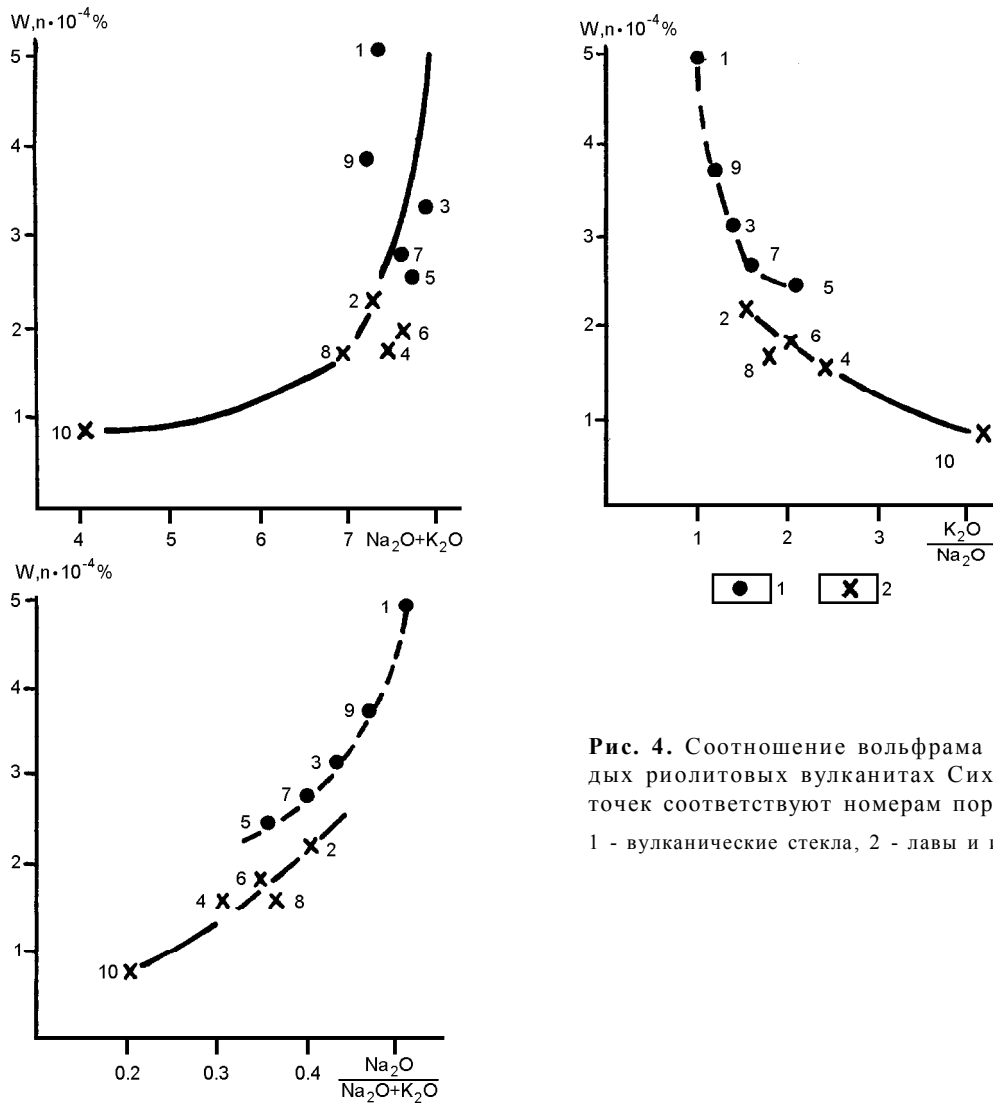


Рис. 4. Соотношение вольфрама и щелочей в молодых риолитовых вулканитах Сихотэ-Алиня (номера точек соответствуют номерам пород в табл. 2).  
1 - вулканические стекла, 2 - лавы и игнимбриты.

Таблица 2. Содержание вольфрама и щелочей в риолитовых вулканитах палеоцен-эоцена Сихотэ-Алиня.

| Порода                            | n | W,<br>n·10 <sup>-4</sup> % | Na <sub>2</sub> O,<br>% | K <sub>2</sub> O,<br>% | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O,<br>% | K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O/<br>Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O |
|-----------------------------------|---|----------------------------|-------------------------|------------------------|--|------------------------------------|--|
| <b>р. Паньковка</b>               |   |                            |                         |                        |  |                                    |  |
| 1. Перлит                         | 4 | 5.0                        | 3.68                    | 3.60                   | 7.28                                     | 0.97                               | 0.51   |
| 2. Риолит                         | 6 | 2.3                        | 2.84                    | 4.20                   | 7.04                                     | 1.40                               | 0.40   |
| <b>р. Иманка</b>                  |   |                            |                         |                        |  |                                    |  |
| 3. Перлит                         | 3 | 3.2                        | 4.42                    | 4.40                   | 7.82                                     | 1.29                               | 0.43   |
| 4. Риолит                         | 5 | 1.7                        | 2.21                    | 5.10                   | 7.31                                     | 2.30                               | 0.30   |
| <b>р. Нежданка</b>                |   |                            |                         |                        |  |                                    |  |
| 5. Обсидиан                       | 3 | 2.5                        | 2.20                    | 5.51                   | 7.71                                     | 2.08                               | 0.35   |
| 6. Риолит                         | 7 | 1.8                        | 2.52                    | 4.83                   | 7.35                                     | 1.90                               | 0.34   |
| <b>Богопольское месторождение</b> |   |                            |                         |                        |  |                                    |  |
| 7. Перлит                         | 5 | 2.7                        | 30.8                    | 4.43                   | 7.51                                     | 1.43                               | 0.40   |
| 8. Риолит                         | 3 | 1.8                        | 2.52                    | 4.32                   | 6.84                                     | 1.71                               | 0.36   |
| <b>Чугуевское месторождение*</b>  |   |                            |                         |                        |  |                                    |  |
| 9. Перлит                         | 6 | 3.8                        | 3.40                    | 3.70                   | 7.10                                     | 1.09                               | 0.47   |
| 10. Игнимбрит                     | 2 | 0.9                        | 0.75                    | 3.10                   | 3.85                                     | 4.13                               | 0.19   |

Примечание. Здесь и далее определения вольфрама проведены дитиоловым методом [25] в Центральной лаборатории Приморгеологии (Примгеолкома). \* - материалы Ю.Г. Иванова.

жены альбитом и стеклом, по составу соответствующим высококремнистому ультранатриевому риолиту, тогда как слабо раскристаллизованные фации представлены ортоклаз-микроклиновым микроагрегатом, переходящим по простираению в монокварцевые обособления. Разница в концентрациях вольфрама в вулканических стеклах и в комагматичных им лавах и игнимбритах достигает заметных величин при ярко выраженном дефиците вольфрама в игнимбритах и лавах. Эта характерная особенность распределения вольфрама в молодых риолитовых вулканитах Сихотэ-Алиня связана с потерей его части при вулканических извержениях как совместно с пеплом (частицами вулканического стекла), так и с выносом в газовой фазе. Вынос вольфрама с газовой составляющей наблюдался на вулканах Камчатки, в сублиматах которых, совместно с хлоридами и фторидами, отмечались повышенные концентрации вольфрама и бора [23]. Сильная гидролизуемость хлоридов и фторидов вольфрама [17] позволяет считать, что вынос вольфрама в газовой фазе происходит в виде оксихлоридов и оксифторидов, хотя не исключена возможность его переноса и в форме монохлоридов [4]. В молодых риолитовых вулканитах галоиды (сильвин) нередко отмечаются в составе гепоксидов [28], а на большую роль фтора указывает присутствие флюорита, который зачастую является типоморфным акцессорным минералом сферолитовых лав.

С выносом окси- и монохлоридов вольфрама как в виде паро-газовой смеси при вулканических извержениях, так и из термальных источников в областях молодого вулканизма связано, вероятно, формирование своеобразной галогенно-вольфрамовой формации, развитой в областях с аридным климатом и представленной высококонцентрированными растворами, залегающими совместно с тронной среди залежей эвапоритов - оз. Серлз (США), оз. Сайчийн-Далай-Нур (Монголия) [13].

В пределах Сихотэ-Алиня подобных "экзотических" образований нет. Вместе с тем, палеоген-неогеновые бурые угли этого региона, сформированные в гумидной климатической обстановке, характеризуются спорадическим обогащением вольфрамом (до  $7.2-8.5 \cdot 10^{-4} \%$ ) (табл.3, рис.5). Высокие концентрации вольфрама в углях отмечены только для тех месторождений, которые расположены в полях развития молодых риолитовых вулканитов. Вольфрамоносные угли обогащены пирокластикой, заметно повышающей их зольность. Пирокластический материал в углях и вмещающих породах представлен серповидными и рогульчатыми частицами вулканического стекла с показателем преломления от 1.480-1.485 (участок Ванчин-Угольный Березовского месторождения) до 1.490-1.500 и 1.535 (участок Возный Зер-

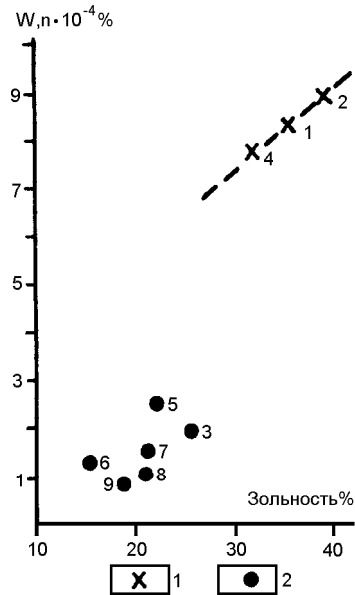


Рис. 5. Распределение вольфрама в бурых углях Сихотэ-Алиня.

1 - угли с примесью пирокластики, 2 - угли без пирокластики (номера точек соответствуют номерам месторождений в табл. 3).

Таблица 3. Содержание вольфрама в золе бурых углей.

| Месторождение        | n | Средняя зольность, % | W, n · 10 <sup>-4</sup> % |
|----------------------|---|----------------------|---------------------------|
| Зеркальное           |   |                      |                           |
| 1. участок Возный    | 5 | 35.2                 | 7.9                       |
| Березовское          |   |                      |                           |
| 2. участок Угольный  | 3 | 38.9                 | 8.5                       |
| 3. участок Березовый | 3 | 25.2                 | 1.8                       |
| 4. Хасанское *       |   | 30.6                 | 7.2                       |
| 5. Павловское *      |   | 20.2                 | 2.4                       |
| 6. Реттиховское *    |   | 14.3                 | 1.6                       |
| 7. Тавричанское *    |   | 21.2                 | 1.6                       |
| 8. Артемовское *     |   | 20.6                 | 1.4                       |
| 9. Шкотовское *      |   | 18.8                 | 0.8                       |

кальнинского месторождения). В углях, зольность которых обусловлена только примесью терригенного материала без примеси пирокластики, содержание вольфрама лежит в пределах  $0.8-1.6 \cdot 10^{-4} \%$ . Даже в углях Павловского месторождения, залегающего на коре выветривания раннепалеозойских грейзенизированных гранитов с оловянно-вольфрамовой минерализацией, концентрация вольфрама в углях не превышает  $2.4 \cdot 10^{-4} \%$ .

Анализ карты распределения вольфрама в современных осадках Японского моря [9] также говорит о приуроченности ареалов его повышенных концентраций к донным отложениям, обогащенным пирокластическим материалом и локализующимся на шельфе, непосредственно вблизи участков молодого риолитового вулканизма у кромки морского побережья. При фоновом содержании вольфрама в алевритовых илах  $5.3 \cdot 10^{-4} \%$ , в однообразных им вулканических илах на траверзе бухт Ольга-Преображе-

ние и южнее залива Посыет содержание вольфрама повышается почти на порядок (до  $1-2 \cdot 10^{-3}$  %).

#### КРИТЕРИИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ВОЛЬФРАМОНОСНОСТИ ГРАНИТОИДОВ

Рудопроявления вольфрама, являющегося сквозным элементом зоны сочленения Азиатского материка с Тихим океаном, известны во всех металлогенических эпохах, связанных с формированием известково-щелочных серий пород этого региона. Процесс магматической дифференциации таких серий обусловил смену кристаллохимического рассеяния вольфрама его эманационным накоплением. Показателем эманационного концентрирования вольфрама (ПЭК), т.е. определенным критерием потенциальной вольфрамоносности гранитоидов [19] может служить отношение всего суммарного содержания вольфрама в гранитоидах тех или иных фаз формирования к тому количеству вольфрама, которое содержится во всем объеме позднего породообразующего минерала этих же гранитоидов - кварце, кристаллическая решетка которого исключает изоморфное вхождение в нее вольфрама.

$$\text{ПЭК} = W_n \cdot 100 / W_q \cdot q,$$

где  $W_n$  - среднее содержание W в породе,

$W_q$  - среднее содержание W в магматическом кварце,

q - содержание кварца в породе (%).

Ранжированный ряд показателей эманационного концентрирования по опробованным массивам Приморья (табл. 4) показывает, что при значениях этого показателя до 4 гранитоиды являются потенциально рудоносными на молибденит-шеелитовое и шеелитовое оруденение, сопровождающееся либо кварц-полевошпатовыми метасоматитами, либо скарнами. Для таких гранитоидов характерна сфенортит-магнетитовая (с цирконом) ассоциация акцессорных минералов.

При повышении показателя эманационного концентрирования в сравнительно узком диапазоне (5.5-5.8) гранитоиды потенциально рудоносны на апатит-шеелит-колчеданное оруденение, для которого характерно совмещение двух генетически различных рядов метасоматических формаций: 1 - скварново-пропилитового и 2 - кварц-полевошпатовых ме-

**Таблица 4. Распределение гранитоидов Приморья по степени эманационного концентрирования вольфрама  $\text{ПЭК} = W_n \cdot 100 / W_q \cdot q$  (пояснение в тексте).**

| Массив и число проб  | $W_n$ /коэф. вариации | $W_q$ | q  | ПЭК  | Рудопроявление, месторождение  |
|----------------------|-----------------------|-------|----|------|--|
| Анучинский (3)       | 2.0/43.0              | 4.0   | 30 | 1.7  | Анучинское шеелит-молибденитовое<br>Уссурийское шеелит-молибденит-магнетитовое                     |
| Черниговский (3)     | 2.9/34.0              | 4.8   | 30 | 2.5  |  |
| Глазковский (3)      | 0.9/36.0              | 1.2   | 30 | 2.5  |  |
| Водопадный (3)       | 1.6/36.7              | 3.5   | 30 | 3.0  | Детальное молибденит-шеелитовое<br>Звездное молибденит-шеелитовое                                  |
| Правобережный (4)    | 1.8/48.0              | 1.9   | 30 | 3.2  | Партизанское шеелит-магнетитовое   |
| Владимирский (5)     | 2.8/46.3              | 2.6   | 31 | 3.3  | Першинское молибдошеелит-магнетитовое  |
| Максимовский (3)     | 2.3/39.0              | 1.9   | 32 | 3.4  | Фунтиковское молибденит-шеелитовое   |
| Бисерный (5)         | 1.62/55.0             | 1.5   | 32 | 3.4  | Тиссовое молибденит-шеелитовое.<br>Развилостое молибденит-шеелитовое                               |
| Радужный (3)         | 2.2/35.0              | 2.1   | 28 | 3.7  | Радужное шеелитовое  |
| Беневской (5)        | 1.9/38.7              | 1.6   | 30 | 4.0  | Беневское шеелитовое   |
| Шетухинский (2)      | 2.3/36.0              | 2.4   | 20 | 4.8  |  |
| Усть-Дальнинский (8) | 2.4/75.5              | 1.6   | 30 | 5.0  |  |
| Предок (3)           | 1.8/35.2              | 1.4   | 25 | 5.1  |  |
| Козинский (2)        | 2.1/15.8              | 1.8   | 25 | 5.2  |  |
| Ново-Гордеевский (3) | 1.3/58.2              | 0.8   | 30 | 5.4  | Восточное молибденит-шеелитовое  |
| Олимпийский (3)      | 6.6/44.5              | 4.0   | 30 | 5.5  | Олимпийское шеелит-колчеданное   |
| Дальнинский (5)      | 1.67/50.4             | 1.2   | 24 | 5.8  | Восток-2 шеелит-колчеданное  |
| Белогорский (3)      | 2.2/97.8              | 1.2   | 30 | 6.1  | Тигровое шеелитовое<br>Белогорское касситерит-вольфрамитовое<br>Западное касситерит-вольфрамитовое |
| Шибановский (3)      | 2.1/58.0              | 1.3   | 28 | 6.5  | Песчаное касситерит-вольфрамитовое<br>Ивановское касситерит-вольфрамитовое                         |
| Валентиновский (5)   | 2.6/63.0              | 1.2   | 30 | 7.2  | Глазковское вольфрамитовое   |
| Павловский (3)       | 1.8/52.0              | 0.8   | 30 | 7.5  | Чапаевское вольфрамит-касситеритовое   |
| Излучинский (3)      | 3.08/40.8             | 1.6   | 25 | 7.7  | Тигриное вольфрамит-касситеритовое   |
| Марьяновский (2)     | 2.4/34.0              | 0.8   | 30 | 10.0 | Марьяновское касситеритовое  |



тасоматитов - грейзенов-березитов [20]. Среди акцессорных минералов таких гранитоидов наряду с магнетитом присутствуют ильменит и ортит. По мере дальнейшего роста показателя эманационного концентрирования (более 6) граниты, характеризующиеся преобладанием ильменит-рутил-монацитов ассоциации акцессорных минералов, становятся потенциально рудоносными на касситерит-вольфрамитовое оруденение с явно выраженной тенденцией активизации оловоносных магматогенно-рудных систем.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя многие гранитоиды Сихотэ-Алиня потенциально вольфрамоносны, рудопродуктивность их крайне изменчива и зависит от геодинамической обстановки кристаллизации конкретных массивов. Тектонические подвижки, приводящие к разгерметизации магматических камер и нарушающие редокс-потенциал кристаллизующихся систем, обусловили декомпрессию последних и дренаж обогащенной вольфрамом флюидной (флюидно-гидротермальной) фазы. Такой непрерывно-прерывистый процесс многократного эманационного концентрирования вольфрама в напряженном геодинамическом поле, типичном для зон влияния подновляющихся разломов, сходен с применяемой в технике многоступенчатой флотацией, при которой извлекается наибольшее количество металла. Рудопродуктивные массивы, с которыми парагенетически связаны месторождения вольфрама различных формационных типов, отличаются различным нормативным и модальным составом слагающих их пород, характеризуются присутствием разновозрастных генераций породообразующих и акцессорных минералов и сопровождаются весьма пестрыми по составу дайковыми сериями.

Автор глубоко признателен В.Г.Сахно и Л.Н.Хетчикову за критические замечания, которые полностью учтены в окончательном варианте работы, и В.Г.Судзеловской за помощь в оформлении рукописи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Апельцин Ф.Р., Павлов Е.С., Гетманская Н.С. и др. Поиски, разведка и геолого-экономическая оценка месторождений вольфрама. М.: Недра, 1983. 229 с.
2. Белов Н.В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магм // Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 95-101.
3. Борисов А.А., Жаркова Е.В., Кадик А.А. и др. Флюиды и окислительно-восстановительные реакции в магматических системах. М.: Наука, 1981. 256 с.
4. Брызгалин О.В., Присягина Н.И. Образование хлоридных комплексов вольфрама в водно-солевых растворах при высоких температурах // IV конф. по минералогии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР. Л.: ЛГУ, 1981. Раздел IV. С. 52.
5. Виноградов А.П. Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией Луна-16 // Геохимия. 1971. № 3. С. 261-273.
6. Воеводин В.Н., Сушенцов В.С., Грановский А.Г., и др. Условия формирования ртутно-вольфрамового оруденения Тамватнейского месторождения (Анадырско-Корякский район) // Изв. АН СССР. 1984. Сер. геол. № 9. С.68-78.
7. Войткевич Т.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. и др. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
8. Говоров И.Н., Недашковский П.Г., Левашев Г.Б. и др. Признаки и факторы геохимической специализации гранитоидов Дальнего Востока // Геохимические критерии потенциальной рудоносности Дальнего Востока. Иркутск, 1970. С.83-145.
9. Грамм-Осипов Л.М., Репечка М.А. и др. К геохимии осадков Японского моря // Вопросы геологии дна Японского моря. Владивосток, 1973. С. 91-114.
10. Иванов Ю.Г. Геохимические и минералогические критерии поисков вольфрамового оруденения. М.: Недра, 1974. 216 с.
11. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: ГХИ, 1956. 832 с.
12. Левашев Г.Б., Недашковский П.Г. Закономерности размещения вольфрама в некоторых гранитоидных массивах Дальнего Востока // Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: ЛГУ, 1971. С.68-75.
13. Левинтов М.Е. Прогнозирование вольфрам-галогенной формации в Восточной Монголии // IV конф. по минералогии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР. Л.: ЛГУ, 1981. Раздел V. С. 30.
14. Попов В.К., Гребенников А.В. О механизме поверхностной дифференциации кислых расплавов на примере изучения флюидальных риолитов Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса // Докл. РАН. 1995. Т. 341, № 1. С. 94-96.
15. Пospelов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Новосибирск: Наука, 1973. 356 с.
16. Рейф Ф.Г. Рудообразующий потенциал гранитов и условия его реализации. М.: Наука, 1990. 182 с.
17. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. II. 836 с.
18. Рингвуд А. Происхождение Земли и Луны. М.: Недра, 1982. 294 с.
19. Ростовский Ф.И. Вольфрам в кварце гранитоидов Сихотэ-Алиня как показатель их рудоносности // Комплексное использование вольфрамовых месторождений в СССР. Л.: ЛГУ, 1986. Раздел II. С. 70-71.
20. Ростовский Ф.И., Ивакин А.Н., Николаева А.Н. О полиформационности скарново-шеелит-сульфидного оруденения Приморья // Фанерозойский магматизм Сихотэ-Алинской вулканической области. Владивосток, 1987. С. 142-154.
21. Ростовский Ф.И. Соотношение щелочей в гранитоидах Сихотэ-Алиня как индикатор минерального типа вольфрамовых формаций // Рудные формации струк-

- тур зоны перехода континент-океан. Магадан, 1988. С. 60-61.
22. Руб М.Г., Тронева Н.В. Акцессорные минералы как индикаторы рудоносности гранитоидов // Магматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974. С. 62-79.
23. Серафимова Е.К. Геохимия и минералогия возгонов Камчатки // Междунар. геохимич. конгресс. М.: Наука, 1971. Ч. I. С. 290-291.
24. Степанов Г.Н., Ростовский Ф.И., Макиевский В.П. Генетические особенности шеелит-магнетитовой минерализации формации магнезиальных скарнов в Приморье // IV конф. по минералогии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР, Л.: ЛГУ, 1981. Раздел III- IV. С. 42-48.
25. Степанова Н.А. Колориметрическое определение микрограммовых содержаний молибдена и вольфрама по реакции с дитиолом // Методы химического анализа минерального сырья. М.: Недра, 1968. С. 15-22. (Тр. ВИМСа, вып. II.)
26. Таусон Л.В. Геохимические типы и потенциальная рудоносность гранитоидов. М.: Наука, 1977. 280 с.
27. Филимонова Л.Г. О находке самородных металлов в вулканитах Южного Сихотэ-Алиня // Докл. АН СССР. 1981. Т. 262, № 2. С. 447-450.
28. Филимонова Л.Г. Вулканогенные гепоксиды Южного Сихотэ-Алиня как индикатор глубинных процессов и рудоносности эффузивов // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262, № 2. С. 447-450.
29. Штемпрок М. Геохимическое значение несмесимости в расплавах силикатных систем, содержащих вольфрам и молибден // Изв. АН СССР. 1974. Сер. геол. № 4. С. 60-71.
30. Bottinga Y., Richet P. Silicate melts. The "anomalous" pressure dependence of the viscosity // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 56, N 13. P. 2725-2731.
31. Green D.N., Ringwood A.E. Significance of primitive lunar basalts composition present in Apollo 15 solis and breccias // Earth and Planet. Sci. Lett. 1973. V. 19, N 1. P. 1-8.
32. Johnston W.D. Oxidation-reduction equilibria in molten  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass // Ibid. 1965. V. 48, N 4. P. 184-190.
33. Naslund H.R. The effect of oxygen fugacity on liquid immiscibility in iron-bearing silicate melts // Amer. J. Sci. 1976. V. 276, N 9. P. 1147-1177.

Поступила в редакцию 24 марта 1998 г.

Рекомендована к печати Ю.И. Бакулиным

### *F.I. Rostovsky*

#### **Some aspects of tungsten geochemistry in the process of igneous rock formation in Primorye**

Behaviour of tungsten in magmatic process depends on its variable valency and the pattern of redox-potential change in crystallized systems. When tholeiitic melts are crystallized, crystallochemical dispersion of tungsten predominates, because  $\text{W}^{4+}$  ions come into the lattice of rock-forming ferromagnesian silicates, plagioclase, and titaniferous minerals. Considerable growth of redox-potential in the process of magmatic differentiation of calc-alkaline rock series increases the valence of tungsten ions in melts. Transition of  $\text{W}^{4+}$  into  $\text{W}^{6+}$  is a dynamic geochemical barrier controlling the change of crystallochemical dispersion of tungsten for its emanation concentration in fluidal (fluid-hydrothermal) phase of melts together with alkalis. Scales of the tungsten emanation concentration in granitoids depend on geodynamic situation in certain massifs during crystallization. The criterion of the potential tungsten content in granitoids may be the ratio of tungsten content in the rock to that in the total rock-forming quartz, the crystalline lattice of which excludes tungsten isomorphic coming into it. At relatively low values of this ratio (4), granitoids of Sikhote-Alin are in potential promising for molybdenite-scheelite mineralization. With this ratio increasing, granitoids become in potential promising for apatite-scheelite-pyrite mineralization, and then for wolframite-cassiterite mineralization with pronounced tendency of tin presence in magmatogene-ore systems.