

УДК 553.463:553.45(571.63,540.25)

ВОЛЬФРАМОВЫЕ И ОЛОВЯННО-ВОЛЬФРАМОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЕГАНА (РАДЖАСТАН, ИНДИЯ) И ТИГРИНОЕ (ПРИМОРЬЕ, РОССИЯ): СОСТАВ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ И УСЛОВИЯ ОТЛОЖЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТА

© 2012 г. Т. Л. Крылова*, М. S. Pandian**, Н. С. Бортников*, S. Vijay Anand**, Н. В. Гореликова*, В. Г. Гоневчук***, П. Г. Коростелев***

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, РАН
119017, Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35

**Pondicherry University, Department of Sciences, Pondicherry, 605014, India

***Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
690022, Владивосток, просп. 100-летия, 159

Поступила в редакцию 09.09.2011 г.

Изучены условия формирования рудных тел и условия отложения вольфрамита на вольфрамовом месторождении Дегана (Раджастан, Индия) и олово-вольфрамовом месторождении Тигриное (Дальний Восток, Россия). При изучении флюидных включений (ФВ) методом микротермометрии и на основании детального петрографического анализа ФВ установлены различия в составе и состоянии флюидных систем. На месторождении Дегана формирование рудных жил в гранитах происходило при температурах от >420 до 120°C, давлении до 1550 бар из K-Na-Ca-(Mg, Fe и др.)-хлоридных флюидов с концентрацией до 36 мас. %-экв. NaCl. На этом же месторождении при формировании рудных тел в брекчиях температуры достигали 450°C, давление не превышало 400 бар, флюиды имели преимущественно Na-хлоридный состав и концентрацию не более 18 мас. %. На месторождении Тигриное при отложении кварц-вольфрамит-касситеритовых жил температуры варьировали от 420 до 240°C, давление не превышало 300 бар, флюиды имели Na-хлоридный состав и концентрацию 7–3 мас. %. Вольфрамит кристаллизовался в начальный период рудообразующего процесса. Рассмотрены вероятные источники флюидов. Высказано предположение о том, что даже на одном месторождении факторы, вызывающие отложение вольфрамита, могли быть различны.

ВВЕДЕНИЕ

Оловянные и оловянно-вольфрамовые месторождения в грейзенах и кварцевых жилах в грейзенизированных породах, ассоциированных с гранитами, известны во многих главным образом фанерозийских орогенных складчатых поясах (Cherny *et al.*, 2005). Грейзеновые вкрапленные или штокверковые рудные тела локализуются в кровле гранитных массивов, а жильные – как в гранитах, так и простираются во вмещающие грейзенизированные породы. Долгое время эти месторождения считались типичными гидротермальными постмагматическими образованиями, а отложение минералов в них происходило из флюидов, отделившихся при кристаллизации гранитов и транспортировавших металлы из магматического очага в область рудоотложения. В последние два десятилетия появились свидетельства, что в образовании оловянно-вольфрамовых месторождений Иберии, ассоциированных с герцинскими биотитовыми гранитами, активную роль играли

“метаморофогенный” водно-углекислотный и “метеорный” водно-солевой флюиды (Nogonha *et al.*, 1999). Смешение магматогенного рассола и слабосоленого флюида метеорного происхождения происходило при образовании грейзеновых Mo-W-Sn-месторождений, ассоциированных с лейкогранитами Южного Уэльса, Австралия (Somargin, Ashley, 2004). Оловянно-вольфрамовые месторождения, приуроченные к варисским гранитам Центральной Европы, образовались из магматогенного флюида в результате его фазовой сепарации на рассол и слабосоленый флюид или при смешении магматогенного рассола с метеорным флюидом (Štemprok *et al.*, 2005). Получены также новые доказательства образования Sn-W-месторождений северо-западной Намибии из магматогенных водно-углекислотных флюидов (Masey, Harris, 2006). Таким образом, вопросы о составе и источниках рудоносных флюидов, остаются дискуссионными.

В настоящее время развиваются две гипотезы: олово-вольфрамовые месторождения могли образоваться в результате функционирования гидротермально-магматической системы, или – высоко-

Адрес для переписки: Т.Л. Крылова. E-mail: t-krylova@yandex.ru

температурной гидротермальной системы, связанной с вовлечением метаморфогенного флюида или флюида, пришедшего в равновесие с гранитами (De Clercq *et al.*, 2008; Marignac, Cathelineau, 2006). Условия и механизмы отложения вольфрамита из флюидов так же недостаточно ясны. Среди последних обычно рассматриваются смешение флюида с метеорными водами, взаимодействие флюида с вмещающими породами и фазовая сепарация (вскипание) флюида.

В статье приводятся результаты изучения флюидных включений в кварце из различных рудных тел вольфрамового месторождения Дегана (Раджастан, Индия) и оловянно-вольфрамового месторождения Тигриное (Дальний Восток, Россия). Эти месторождения ассоциируются с Li-F-гранитами различного возраста. Получены данные о составе минералообразующих флюидов и физико-химических условиях кристаллизации вольфрамита в кварцевых жилах, ассоциированных с Li-F-гранитами разного возраста.

ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Месторождение Дегана

Месторождение приурочено к западной окраине Делийского складчатого пояса. Его площадь сложена филлитами среднепротерозойского делийского комплекса, прорванными интрузивным комплексом гранитоидов. На месторождении выделены три участка: Реват-хилл, Тикли-хилл и Филлит-хилл (фиг. 1).

На участке Реват-хилл развиты интрузии гранитов и многочисленные аплитовые дайки. В становлении гранитного комплекса выделяют три фазы, внедрявшиеся последовательно. Доля поздних фаз меньше ранних. Граниты 1-й фазы внедрились в филлиты делийского комплекса. Это средне-крупнозернистые граниты, текстуры которых варьируют от равномернозернистых до порфировых. Более молодые крупнозернистые гранит-порфиры 2-й фазы локализуются внутри гранитов 1-й фазы и отделяются от них зоной интрузивной брекчии различной мощности. Завершающая (3-я) фаза магматизма представлена тонкозернистыми гранит-порфирами, локализованными среди гранитов 2-й фазы. Граниты разных фаз – высокоглиноземистые, минеральный состав их сходен. Они отличаются в основном текстурой и размером зерен минералов. Граниты содержат высокие концентрации Li и F, обогащены Rb (650–1070 г/т), обеднены Sr (8–22 г/т) и характеризуются исключительно высоким отношением Rb/Sr. На месторождении выделяются две генерации аплитовых даек: внедрение аплитов 1 следовало за становлением гранитов 1-й фазы, а аплитов 2 – после гранит-порфиров 3-й фазы.

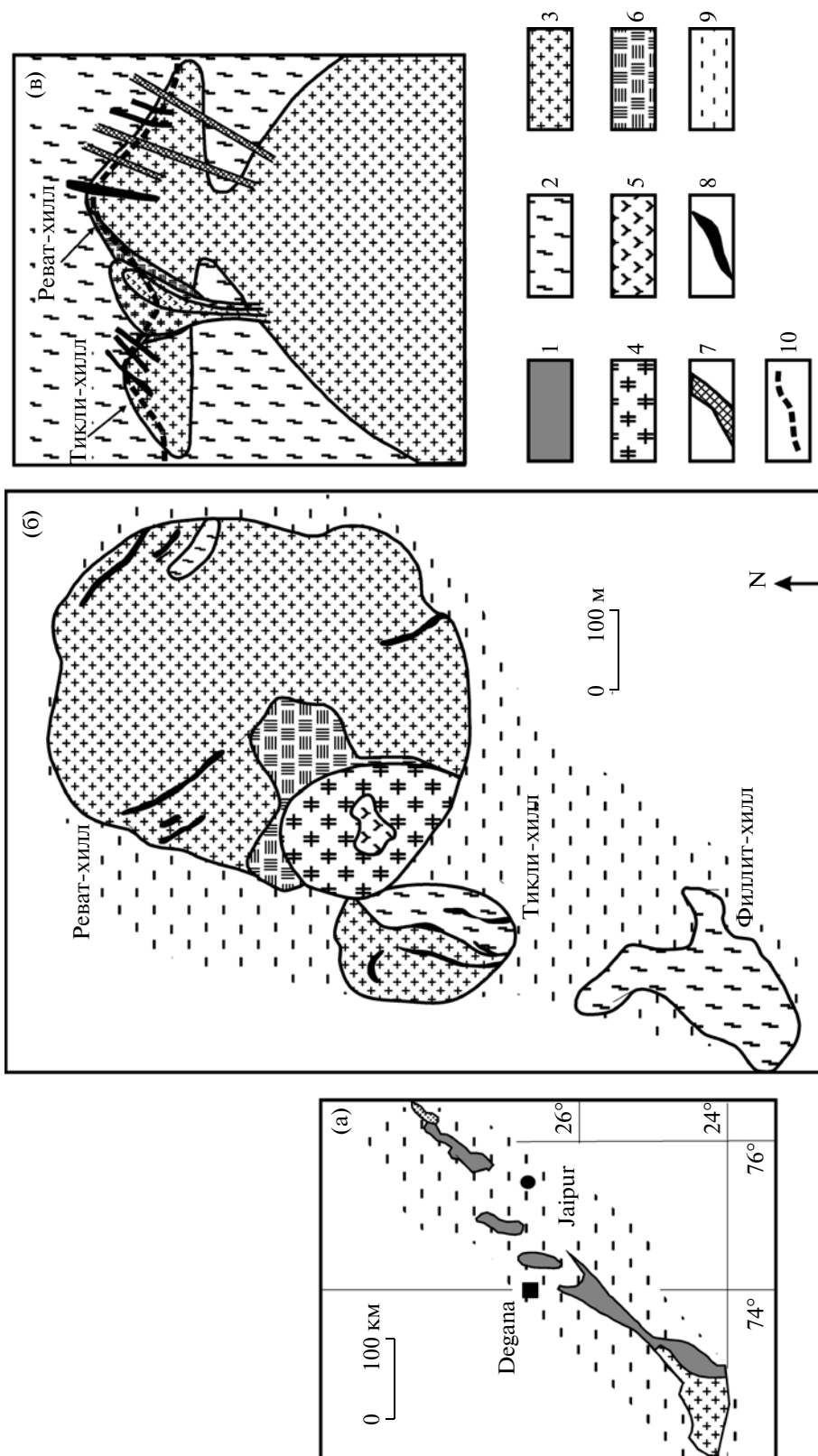
Вольфрамовая минерализация на этом участке образовалась в два этапа. На первом этапе, после внедрения аплитов 1, кристаллизовались кварц-вольфрамитовые жилы, сопровождаемые каймой грейзенов в гранитах 1-й фазы (фиг. 2а). Более поздняя штокверковая вольфрамовая минерализация проявлена только на участке Реват-хилл. Она локализована в интрузивной брекчии и ассоциируется с гранитами 3-й фазы и аплитами 2.

Кварцевые жилы имеют крустификационную текстуру, что указывает на отложение минералов в открытых полостях. Их выполнение начиналось кристаллизацией циннвальдита, затем последовательно отлагались кварц 1, топаз и вольфрамит. Позднее произошло дробление этих минеральных агрегатов и последующее отложение флюорита и кварца 2. В более позднюю сульфидную стадию последовательно образовались кварц, пирит, пирротин, арсенопирит, халькопирит, сфалерит и кубанит. Минералообразующий процесс завершался формированием кварц-сидеритовых жил с галенитом. Состав вольфрамита варьирует от богатого Mn гюбнерита до железистой разновидности – ферберита (Pandian, Varma, 2001).

Филлиты – основные породы, вмещающие вольфрамовые руды на участке Филлит-хилл и в восточной части участка Тикли-хилл. Они интенсивно брекчированы и вольфрамит-кварцевые прожилки, локализованные в них, образуют штокверковую залежь. Сходство минеральных ассоциаций в брекчиях на участке Филлит-хилл и в жилах среди гранитов на участке Реват-хилл позволяет считать, что штокверк и жилы кристаллизовались в течение основной стадии образования вольфрамитовой минерализации, т.е. рудная минерализация на этих разных участках относится к одной генерации (Pandian, Varma, 2001; Pandian, 1999).

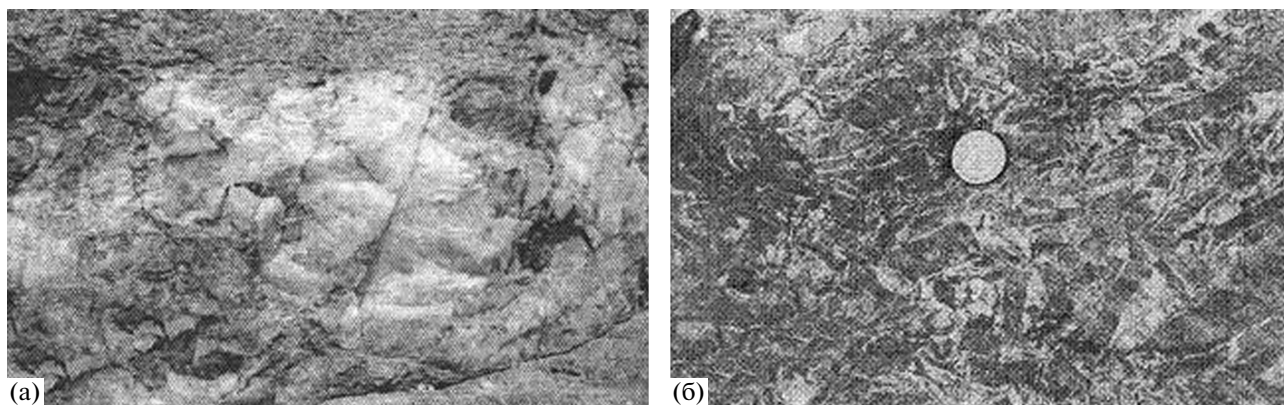
На участке Тикли-хилл наблюдается зона интрузивного контакта между филлитами и гранитами 1-й фазы. В гранитах, как и на участке Реват-хилл, локализовано одно из основных рудных тел месторождения – мощная кварц-вольфрамитовая жила и в филлитах – штокверковые руды.

Околожилные изменения, сопровождающие рудные жилы и прожилки, представлены зонами грейзенизации. Ширина зон изменения варьирует от первых сантиметров до нескольких метров и зависит от мощности рудных тел. Характерная черта зон изменения – появление темно-зеленого циннвальдита и серого кварца, наряду с небольшим количеством топаза, флюорита и вольфрамита при уменьшении количества КПШ, плагиоклаза и биотита. Присутствие среднезернистых агрегатов циннвальдита в измененных гранитах тесно связано с рудными телами. Подобные изменения сопровождают и содержащие вольфрамит прожилки в филлитах. Они выражены в замещении биотита циннвальдитом, добавлении кварца



Фиг. 1. Местонахождение (а), геологический план (б) и разрез (в) месторождения Дегана (Pandian, 1999; Pandian, Varma, 2001).

1 – породы делийского комплекса; 2 – филлиты; 3 – средне-крупнозернистые граниты (1-я фаза); 4 – грубозернистые гранит-порфиры (2-я фаза); 5 – тонкозернистые гранит-порфиры (3-я фаза); 6 – интрузивная брекчия; 7 – дайки аплитов; 8 – рудные жилы; 9 – аллювий; 10 – современная поверхность.



Фиг. 2. Кварц-вольфрамитовая жила в гранитах (а) и кварц-вольфрамитовые прожилки в брекчированных филлитах (б) месторождения Дегана.

в основном в виде тонких прожилков и внедрении небольшого количества топаза и флюорита.

Анализ образцов из зон околожилных изменений в гранитах и образцов неизменных разновидностей пород показал, что в направлении от неизменных гранитов к рудным жилам наблюдаются отчетливое последовательное увеличение содержания Li, F, Fe и Mg и понижение содержания Na. Кроме того, по-видимому, вследствие взаимодействия флюид–порода, приводящего к изменению минерального состава, наблюдалось изменение в соотношениях K, Al и Ca. Подобные изменения характерны и для филлитов — отчетливое увеличение в измененных зонах содержания Li, F, Fe и Mg, наряду с нерегулярными вариациями других элементов, которые могли быть обусловлены неоднородностью породы.

По данным K–Ar-датирования циннвальдита и мусковита, руды образовались 870–860 ± 25 млн. лет назад (Pandian, Varma, 2001).

Месторождение Тигриное

Месторождение Тигриное расположено в Сихотэ-Алиньском аккреционно-складчатом поясе (фиг. 3). Предполагается, что оно связано со штоком субщелочных высокоглиноземистых Li–F-лейкогранитов — поздней фазой становления Тигрино-го интрузива, скрытого на глубине. На площади рудного поля выявлены Большой шток, в котором преобладают гранит-порфиры (риолит-пор-

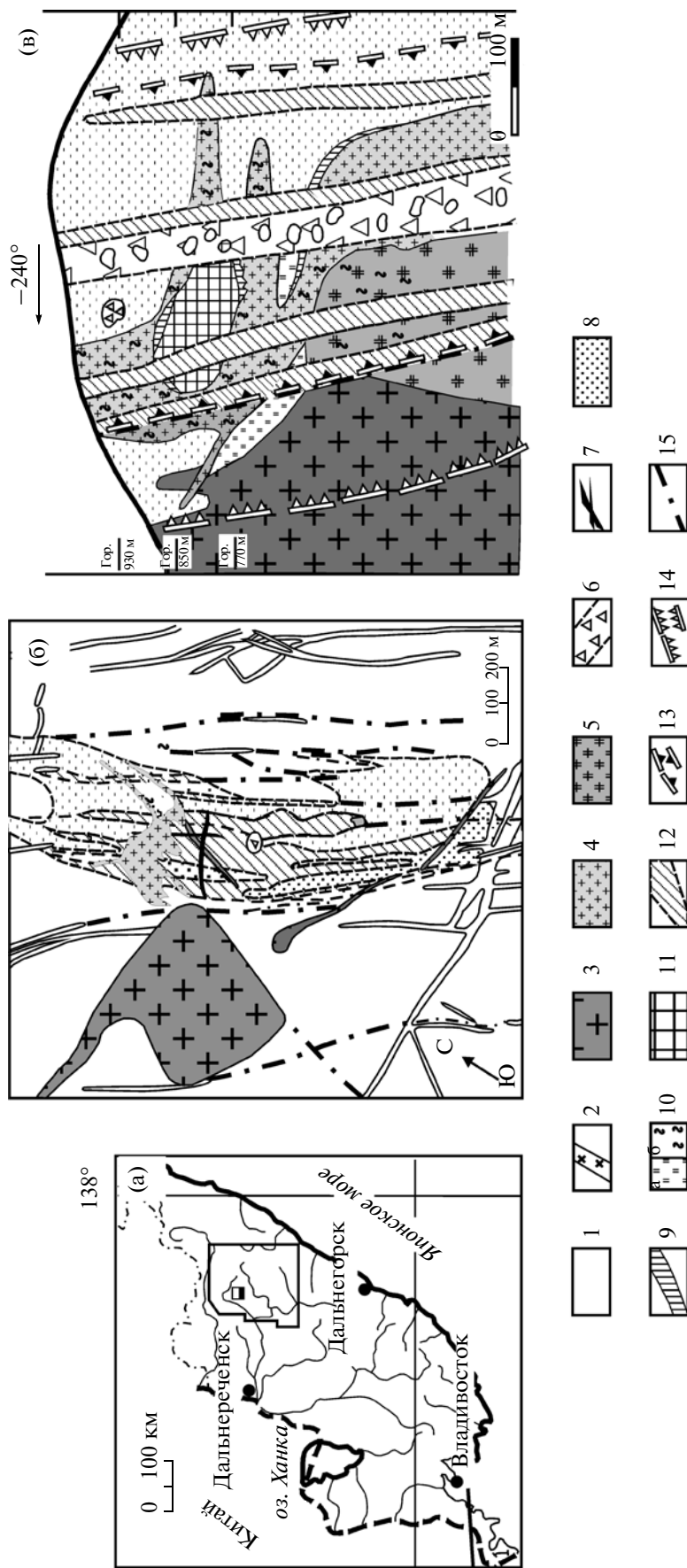
фиры), и Малый шток, сложенный лейкократовыми гранитами в разной степени грейзенизированными (Гоневчук и др. 2005; Gonevchuk *et al.*, 2010). На основании геологических наблюдений и геохимических данных (в том числе и изотопных) выделено три фазы. Наиболее ранними (1-я фаза) являются гранит-порфиры Большого штока. Граниты 2-й и 3-й фазы формируют Малый шток: 2-я фаза представлена мелкозернистой фацией среднезернистых протолитионит-циннвальдитовых (циннвальдитовых) гранитов, наиболее поздняя 3-я фаза — резко порфировидными (“горошковидными”) гранитами.

В связи с ранней фазой гранит-порфиров Большого штока формировались кварц-полевошпатовые роговики, содержащие биотит, обогащенный Li и F. Роговики образуют значительный (до 1 км) ореол в восточном и северо-восточном эндо- и экзоконтактах штока. Для экзоконтактовых зон Большого штока характерно также окварцевание вмещающих пород. Экзоконтактовые метасоматиты Малого штока, сложенного гранитами заключительных фаз, наиболее обогащенных F, представляют собой своеобразные роговики (“субгрейзеновый” тип изменений), представленные тонкозернистыми агрегатами кварца, флюорита, полевого шпата, топаза и тонкочешуйчатых литий-содержащих слюд (Гоневчук и др., 2005).

Изотопный возраст пород Большого штока — 92 ± 4 млн. лет (K–Ar-метод). По данным K–Ar- и

Фиг. 3. Местонахождение (а), геологический план (б) и разрез (в) месторождения Тигриное (Гоневчук и др., 2005; Gonevchuk *et al.*, 2010).

1 — осадочные породы ключевой (K₁kl₁, K₁kl₂) и таухинской (K₁th) свит; 2 — дайки монцонитов (K₂¹); 3 — гранит-порфиры Большого штока (1-я фаза); 4 — среднезернистые порфировидные протолитионит-циннвальдитовые граниты Малого штока (2-я фаза); 5 — порфировидные циннвальдитовые граниты с “горошковидным” кварцем (3-я фаза); 6 — гидротермально-эксплозивная брекчия; 7 — базальты палеогеновые; 8 — кварц-биотитовые роговики; 9 — пегматиты; 10 — метасоматические изменения: окварцевание (а) и грейзенизация (б); 11 — массивные оловоносные грейзены (залежь “Тигренок”); 12 — прожилково-штокверковые и грейзеновые рудные тела; 13, 14 — границы распространения оруденения: 13 — оловянно-вольфрамового, 14 — молибденового; 15 — тектонические нарушения.



Sm-Nd-датирования по слюдам, возраст гранитов 2-й и 3-й фаз составляет 90–85 млн. лет.

Взаимоотношения между гранитоидами и минеральными агрегатами разного состава указывают на то, что с гранитами 1-й фазы связано формирование наиболее ранних кварцевых жил и прожилков с редкими чешуйками молибденита и флюоритом. Кварц-полевошпатовые жилы и прожилки с молибденитом, висмутином, висмутом самородным, теллуридами висмута и золотом, секущие граниты Большого штока, генетически связаны с ранним периодом становления среднезернистых протолигнит-циннвальдитовых гранитов Малого штока. После внедрения резко порфировидных (“горошковидных”) гранитов 3-й фазы и образования вслед за этим трубообразного тела explosивно-гидротермальной брекчии формировались касситерит-вольфрамитовые руды (Гоневчук и др., 2005; Gonevchuk *et al.*, 2010).

На месторождении выявлены рудные тела различной морфологии: штокверк и жилы. Основная часть рудного тела – линейный штокверк, локализованный в зоне брекчий. Он сложен густой сетью прожилков различного состава в грейзенизированных осадочных и интрузивных породах (фиг. 3). Касситерит-вольфрамитовые рудные тела сложены:

- 1) грейзенами с касситеритом, вольфрамитом, станнином и реже – с арсенопиритом;
- 2) кварц-полевошпатовыми прожилками с вкрапленностью топаза и вольфрамита;
- 3) кварц-полевошпатовыми прожилками и жилами с касситеритом и вольфрамитом, преобладающими на месторождении; жилы окружены оторочками крупно-чешуйчатого циннвальдита, ширина которых соизмерима с мощностью самих жил; взаимные сростания вольфрамита и касситерита даже в одной жиле этой ассоциации встречаются редко; вольфрамит обычно приурочен к участкам жил, обогащенным полевым шпатом, а касситерит – к обогащенным кварцем;
- 4) относительно редкими кварц-полевошпато-слюдистыми прожилками с касситеритом, флюоритом и сульфидами;
- 5) также имеющими подчиненное распространение небольшими жилами, где касситерит с вольфрамитом, а иногда с поздним молибденитом образуют гнезда, обособленные в жильном кварце.

Рудообразующий процесс на месторождении завершался формированием кварц-карбонат-сульфидных жил, в которых широко развиты фосфаты, сульфиды и сульфосоли (Гоневчук и др., 2005; Gonevchuk *et al.*, 2010).

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

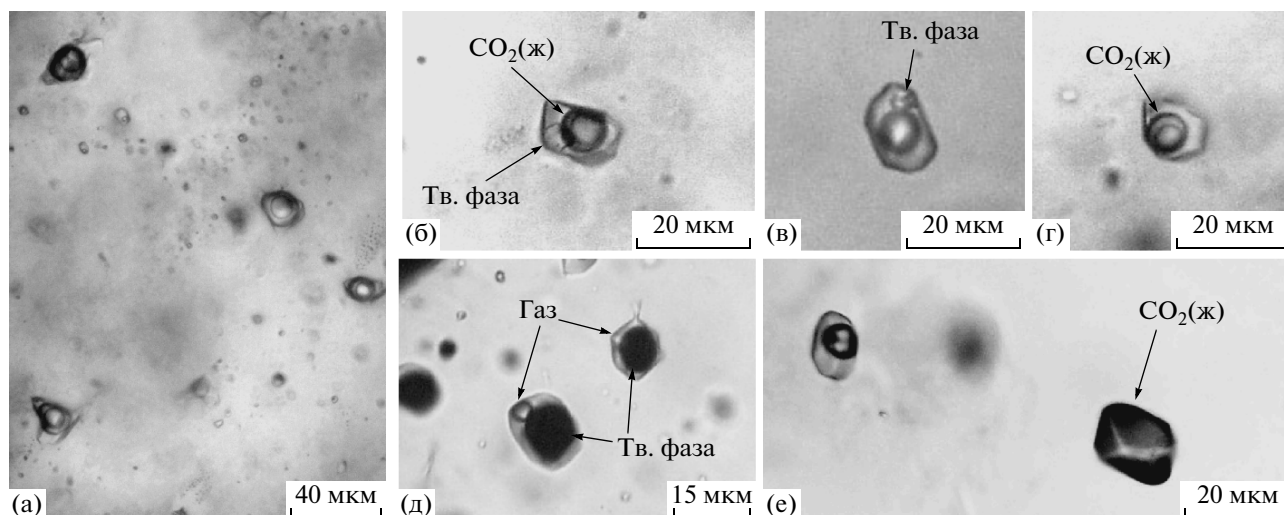
Флюидные включения были изучены методами микротермометрии в пластинках толщиной 0.25–0.3 мм, отполированных с двух сторон. Опыты по замораживанию и нагреванию флюидных включений проводились на термокриокамере “Linkam THMSG 600” в ИГЕМ РАН (Москва), а также в университете г. Пондичерри (Индия) с использованием стандартных методик (Roedder, 1984; Goldstein, Reynolds, 1994). Точность измерений температур составляла $\pm 0.2^\circ\text{C}$ для температурного интервала от -60 до $+60^\circ\text{C}$, и $\pm 1.5^\circ\text{C}$ – за его пределами.

Состав основных солевых компонентов растворов определялся по температурам плавления эвтектики ($T_{\text{эвт}}$). Следует отметить, что измеренные $T_{\text{эвт}}$ растворов большинства изученных ФВ имеют значения ниже, чем $T_{\text{эвт}}$ химически чистых систем, что обусловлено присутствием во флюидах небольших количеств иных катионов. Приведенные в статье составы растворов отражают лишь количественно преобладающую в них соль.

Концентрация растворов двухфазных ФВ определялась по температуре плавления льда ($T_{\text{пл. льда}}$), флюидных включений, содержащих растворимые твердые фазы – по температуре растворения соли. Для интерпретации результатов были использованы данные из работы (Vodnar, Vityk, 1994). Соленость флюида водно-углекислотных ФВ определялась по температурам плавления газогидратов CO_2 (Darling, 1991). Значения концентрации приведены в мас. %-экв. NaCl. Давление было оценено по методу Калюжного для сингенетических водно-солевых и существенно газовых ФВ (Калюжный, 1982). Для расчетов давления и плотности флюидов использована программа “FLINCOR” (Brown, 1989). Удельный объем и доля примеси в углекислоте оценивались по диаграммам из работы (Kerkhof, Thiery, 1994).

Измерениям предшествовало тщательное петрографическое изучение образцов.

Для исследования были выбраны ФВ размером более 7–10 мкм. Вследствие того, что при формировании рудных жил обычно происходило наложение поздних минеральных агрегатов на образовавшиеся раньше, кварц подвергался перекристаллизации и в большинстве образцов был разбит трещинами, трассирующимися вторичными ФВ. При исследованиях основное внимание уделялось флюидным включениям, которые, согласно известным критериям (Roedder, 1984), можно было отнести к первичным. Во избежание ошибок, связанных с расшнуровкой вакуолей, исследовались одиночные первичные ФВ или группы первичных ФВ с одинаковым по визуальной оценке соотношением фаз.



Фиг. 4. Типы флюидных включений в кварце из кварц-вольфрамитовых жил в гранитах месторождения Дегана (участок Реват-хилл).

а – водно-углекислотные ФВ (VL_1L_2) в зоне вскипания углекислоты; б – ФВ (VL_1L_2S) с жидкой CO_2 и кристаллом KCl; в – ФВ (VLS_1) с растворимым кристаллом (предположительно KCl); г – ФВ (VL_1L_2) с углекислотой; д – ФВ (VLS_2) с кристаллами рудных минералов; е – сингенетичные водно-солевое (VL) и углекислотное (V) ФВ в кварце, кристаллизовавшемся одновременно с вольфрамитом.

Для изучения ФВ, характеризующих условия образования жильных минералов, выбирались кристаллы или участки кристаллов, не затронутые трещинами. Для определения условий отложения вольфрамита изучались ФВ в кристаллах кварца в сростаниях с вольфрамитом, имеющих с ним грани совместного роста и, как правило, не подвергавшихся перекристаллизации.

Типы флюидных включений. По соотношению фаз при комнатной температуре первичные включения в кварце и других минералах подразделены на шесть основных типов: 1) $VL_1L_2S_1$ – многофазные ФВ, содержащие газ (V), водный раствор (L_1), жидкую CO_2 (L_2) и дочерний кристалл прозрачной твердой фазы (S); 2) VL_1L_2 – трехфазные ФВ, газ, раствор, жидкая CO_2 ; 3) VLS_1 – трехфазные ФВ, содержащие газ, раствор и кристалл прозрачной твердой фазы; 4) VLS_2 – трехфазные ФВ, содержащие газ, раствор и кристалл рудного минерала; 5) VL – двухфазные ФВ, содержащие газ и раствор; 6) V – однофазные ФВ, содержащие газ различной плотности, иногда с тонкой каймой раствора или кристаллами соли.

РЕЗУЛЬТАТЫ МИКРОТЕРМОМЕТРИИ

Месторождение Дегана

Изучены две группы образцов из минеральных агрегатов, образовавшихся в 1-й этап минерализации: кварц из кварц-вольфрамитовых жил, локализованных в трещинах, секущих граниты на участках Реват-хилл и Тикли-хилл и кварц из про-

жилков в штокверковых рудах из зоны интрузивных брекчий в филлитах на участке Филлит-хилл.

1. Флюидные включения в кварце из жил в гранитах (Реват-хилл, Тикли-хилл).

Участок Реват-хилл. Кварц из жил в гранитах, особенно на этом участке, содержит разнообразные типы флюидных включений. (таблица, фиг. 4): $VL_1L_2S_1$, VL_1L_2 , VLS_1 , VLS_2 , VL и V. Визуально определить последовательность захвата ФВ различных типов было практически невозможно, что, по-видимому, обусловлено перекристаллизацией кварца в процессе формирования жил.

Флюидные включения ($VL_1L_2S_1$), содержащие высокосолёный водно-углекислотный флюид, встречаются редко. Они захватили хлоридные флюиды, в катионном составе которых преобладали Ca(II), Mg(II) и присутствовали другие катионы, вероятно, Na, Fe и др. ($T_{эвт} = -58...-49^\circ C$). Прозрачные изотропные кристаллы можно считать кристаллами KCl, так как они не образуют клатратов при замерзании раствора и коэффициент их преломления отличается от показателя преломления кварца. Следовательно, захваченный флюид был насыщен KCl. Углекислота плавится в интервале от -59.0 до $-57.7^\circ C$. Эти температуры несколько ниже температуры плавления чистой CO_2 , что указывает на небольшое содержание примесей других газов, вероятнее всего метана. Углекислота гомогенизировалась в жидкую фазу, $T_{гом CO_2} = 25.5-21.3^\circ C$. Концентрация водно-солевого флюида, определенная по темпера-

туре растворения твердой фазы в интервале 240–233°C, составляла 34.1–33.7 мас. %-экв. NaCl. Температуру полной гомогенизации этих ФВ определить не удалось, так как они декрепитировали при температурах выше 370°C даже при нагревании со скоростью 1°/мин.

Флюидные включения (VL₁L₂) также захватили Ca, Mg, (Na, K, Fe?) – хлоридно-углекислотные флюиды ($T_{эвт} = -49 \dots -40^\circ\text{C}$). При охлаждении ФВ наблюдалось двойное замерзание флюида, свидетельствующее о кристаллизации газогидрата CO₂ (Collins, 1979), в связи с чем соленость определялась по температурам плавления газогидратов. Концентрация флюида варьировала от 9.8 до 5.4 мас. %-экв. NaCl ($T_{пл. \text{газогидрата}} = 7.5-5.2^\circ\text{C}$). Углекислота плавилась при температурах от –60 до –57.4°C, и гомогенизировалась в жидкую фазу в интервале от 26.5 до 20.1°C. Общий интервал температур полной гомогенизации составляет 382–345°C.

Можно предполагать, что в образце Д-А в одном из зерен кварца ФВ этого типа захватили “вскипающий” водно-углекислотный флюид (фиг. 4а). Об этом свидетельствуют существенно различное соотношение фаз в группе ФВ, характеризующихся общей температурой плавления CO₂, которое происходило при –58.2°C и значительным интервалом температур ее гомогенизации от 29.3–20.5°C.

Флюидные включения (VLS₁) содержат высокосолёные Ca, Mg-хлоридные флюиды ($T_{эвт} = -57 \dots -42^\circ\text{C}$). Оптические свойства кристаллов твердых фаз и поведение их при замораживании позволили идентифицировать их как сильвин. О присутствии кристаллов KCl в составе ФВ указывалось ранее в работе (Vijay Anand *et al.*, 2010). Очевидно, что захваченные флюиды были насыщены KCl. Соленость флюидов, определенная по растворению соли, составляла 36.3–28.3 мас. %-экв. NaCl. Полная гомогенизация ФВ этого типа происходила в интервале от 425 до 210°C.

Флюидные включения (VLS₂) (фиг. 4д), содержащие непрозрачные пластинчатые кристаллы рудного минерала (по оптическим свойствам предположительно – теллурид висмута), встречены в виде как первичных, так и вторичных генераций. Эти ФВ захватили Na-хлоридные флюиды с соленостью от 23.1 до 11.1 мас. %-экв. NaCl ($T_{эвт} = -31 \dots -25^\circ\text{C}$, $T_{пл. \text{льда}} = -21 \dots -7.5^\circ\text{C}$). ФВ этого типа гомогенизировались при низких температурах 240–118°C.

Для флюидных включений VL характерен широкий интервал температур от 407 до 150°C и $T_{эвт}$ в двух интервалах: $T_{эвт}$ от –52 до –42°C указывают на хлоридный состав флюидов и преобладание двухвалентных катионов, а $T_{эвт}$ от –32 до –23°C свидетельствуют о доминировании хлорида Na. Интересно, что разные $T_{эвт}$ характерны для ФВ, имеющих близкие температуры гомогенизации. По-видимо-

му, катионный состав флюидов менялся в довольно широких пределах и без определенной закономерности. Концентрация флюидов с двухвалентными катионами варьировала от 10.2 до 4.5 мас. %-экв. NaCl ($T_{пл. \text{льда}} = -6.8 \dots -4.9^\circ\text{C}$), у Na-хлоридных флюидов была несколько выше – 17.6–10.0 мас. %-экв. NaCl ($T_{пл. \text{льда}} = -13.8 \dots -6.6^\circ\text{C}$).

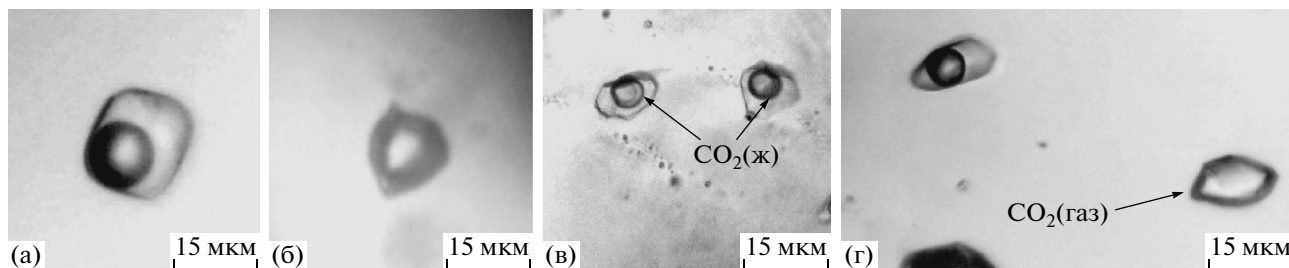
При охлаждении флюидных включений (V) в них появлялся газовый пузырек, т.е. было обнаружено, что они заполнены жидкой высокоплотной CO₂. Температура плавления углекислоты в интервале от –60.0 до –57.4°C указывает на примесь других газов, вероятнее всего, метана. Гомогенизация углекислоты происходила в жидкость при температурах от –16.0...–6.3°C.

Участок Тикли-хилл. В жильном кварце из гранитов на участке Тикли-хилл были обнаружены только ФВ типов: VL, VLS₁ и VL₁L₂.

Флюидные включения VL, так же, как и на участке Реват-хилл, захватили флюиды разного состава: с $T_{эвт} = -52 \dots -42^\circ\text{C}$, характерными для Ca, Mg (Na, K, Fe?)-хлоридных флюидов, и с $T_{эвт} = -25 \dots -23^\circ\text{C}$, указывающими на Na-хлоридный состав. Концентрация флюидов с двухвалентными катионами, определенная по $T_{пл. \text{льда}}$, изменявшейся от –6.8 до –2.8°C, составляла 10.2–4.5 мас. %-экв. NaCl. При охлаждении ФВ с Na-хлоридными флюидами наблюдалось двойное замерзание вследствие образования газогидратов CO₂, не образовавшей свободной фазы. Концентрация, определенная по температурам плавления газогидратов, составляла 12.3–10.1 мас. %-экв. NaCl ($T_{пл. \text{газогидрата}} = 4.2-2.9^\circ\text{C}$). ФВ, захватившие флюиды с двухвалентными катионами, гомогенизировались в широком интервале температур 336–185°C, тогда как ФВ с Na-хлоридными флюидами имеют низкие $T_{гом} = 201-126^\circ\text{C}$.

Флюидные включения (VLS₁) содержат изотропную прозрачную твердую фазу, по данным (Vijay Anand *et al.*, 2010) – сильвин. Законсервированные флюиды имеют Ca, Mg-хлоридный состав ($T_{эвт} = -57 \dots -52^\circ\text{C}$), присутствие сильвина указывает на насыщенность KCl. Плавление сильвина происходило в интервале от 274 до 210°C, что соответствует концентрации 36.3–32.4 мас. %-экв. NaCl. Гомогенизация ФВ завершалась растворением соли, $T_{гом} = 274-210^\circ\text{C}$.

Для флюидных включений (VL₁L₂) установлены температуры плавления CO₂, происходившей в интервале –59.4...–56.7°C, и температуры ее гомогенизации, происходившей в жидкую фазу, в интервале от 30.0 до 20.0°C. Полная гомогенизация ФВ происходила при температурах 225–134°C. Параметры водной фазы L₁ не определялись.



Фиг. 5. Типы флюидных включений в кварце из кварц-вольфрамитовых прожилков в брекчиевых рудах в филлитах месторождения Дегана (участок Филлит-хилл).

а – ФВ (VL); б – ФВ (V); в – ФВ (VL₁L₂) с жидкой CO₂; г – сингенетичные водно-солевое (VL) и газовое ФВ (V) в кварце, кристаллизовавшемся одновременно с вольфрамитом.

2. Флюидные включения, сингенетичные с вольфрамитом (Реват-хилл).

В кварц-вольфрамитовых жилах в сростаниях с вольфрамитом присутствуют мелкие, размером не более 700 мкм, кварцевые кристаллы, ненарушенные трещинами. Они характеризуются зонами совместного роста с кристаллами вольфрамита, что позволяет предполагать сингенетичность этих минералов и считать, что ФВ в кварце характеризуют условия отложения вольфрамита. В этом кварце обнаружены только два типа ФВ: VL и V (фиг. 4е, таблица).

Флюидные включения (VL) гомогенизировались при температурах от 422 до 283°C. Они захватили Na-хлоридные флюиды ($T_{\text{эвт}} = -32...-25^{\circ}\text{C}$). При охлаждении в ряде ФВ наблюдался эффект двойного замерзания, что свидетельствует о присутствии некоторого количества CO₂. Соленость флюидов варьировала от 20.7 до 9.2 мас. %-экв. NaCl ($T_{\text{пл. льда}} = -17.6...-6.0^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{раств. газогидратов}} \text{CO}_2 = -0.8...-0.2^{\circ}\text{C}$).

При охлаждении ФВ (V) происходила гетерогенизация законсервированного в них флюида, указывающая, что они заполнены высокоплотной жидкой CO₂. Углекислота плавилась при температурах от -60.1 до -58.7°C и гомогенизировалась в жидкую фазу при температурах от 5 до 19.5°C .

ФВ хаотично располагаются по площади зерен, зоны роста в матрице кварца не наблюдаются. В то же время размер зерен, не превышающий 700 мкм, подразумевает практически одновременный захват однофазных и водно-солевых ФВ. По-видимому, отложение кварца и сингенетичного с ним вольфрамита происходило в условиях гетерогенной среды, состоявшей из водно-солевого и углекислотного, состоявшего из жидкой CO₂, флюидов, возможно, в период гетерогенизации.

3. Флюидные включения в кварце из штокверковых руд в брекчиях (Филлит-хилл).

В кварце из прожилков в брекчиях обнаружены три типа ФВ: VL₁L₂ S₁, VL₁L₂, VL и V (фиг. 5, таблица).

Флюидные включения (VL₁L₂S₁) и (VL₁L₂) можно рассматривать как одну группу, так как твердая фаза в виде прозрачных, анизотропных кристаллов не может считаться дочерним минералом. Кристаллы соли присутствуют только в некоторых ФВ и в разном количестве. Трехфазные (или четырехфазные с твердой фазой) ФВ этого типа захватили водно-углекислотные Na-хлоридные флюиды ($T_{\text{эвт}} = -27...-24^{\circ}\text{C}$), концентрация которых изменялась от 5.1 до 2.3 мас. %-экв. NaCl ($T_{\text{пл. газогидрата}} = 8.8-7.4^{\circ}\text{C}$). Углекислота плавилась в интервале от -57.9 до -56.6°C и гомогенизовалась как в жидкую, так и в газовую фазу в интервале $27.8...24.3^{\circ}\text{C}$. Полная гомогенизация ФВ происходила при температурах $241-189^{\circ}\text{C}$.

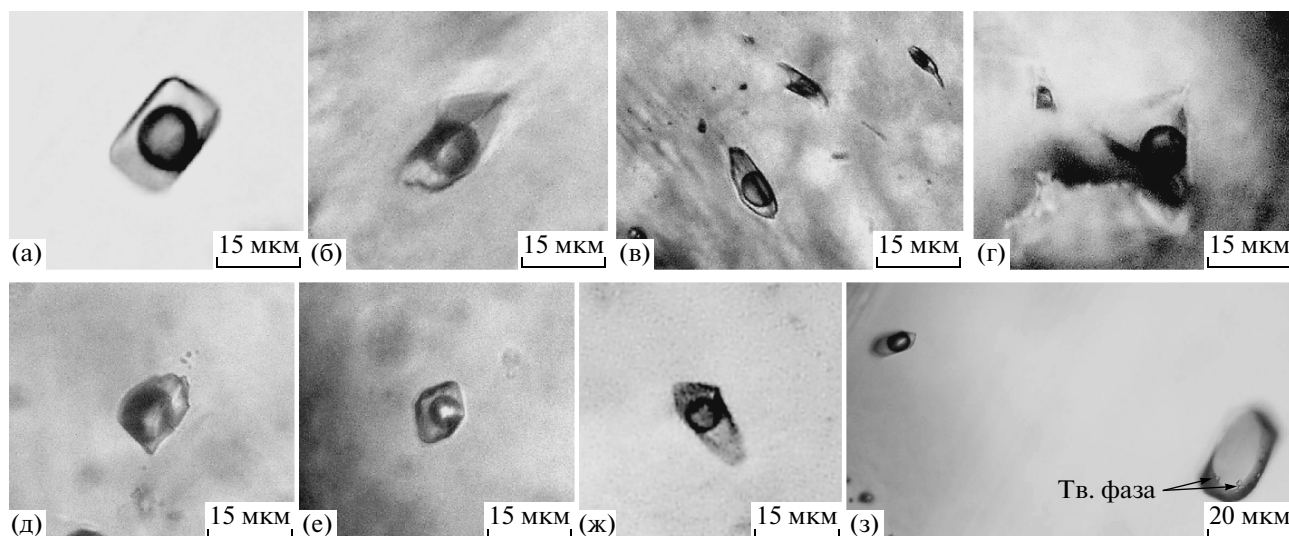
Для флюидных включений (VL) характерны флюиды Na-хлоридного состава ($T_{\text{эвт}} = -33...-22^{\circ}\text{C}$), соленость которых варьировала от 17.6 до 1.9 мас. %-экв. NaCl ($T_{\text{пл. льда}} = -13.8...-1.1^{\circ}\text{C}$). Общий интервал $T_{\text{гом}} = 449-232^{\circ}\text{C}$.

Во флюидных включениях (V) фазовые изменения при микротермометрических исследованиях не обнаружены. Следует полагать, что они заполнены малоплотным газовым флюидом.

4. Флюидные включения, сингенетичные с вольфрамитом (Филлит-хилл).

В штокверковых рудах кварц, сингенетичный с вольфрамитом так же, как и аналогичный кварц в жилах на участке Реват-хилл, содержит ФВ только двух типов: VL и V (фиг. 5г).

Флюидные включения (VL) захватили хлоридные флюиды с преобладанием Na и переменным количеством дополнительных катионов, возможно, K, Mg, Fe и др. ($T_{\text{эвт}} = -35...-22^{\circ}\text{C}$). В некоторых ФВ при охлаждении происходила кристаллизация газогидратов, что указывает на присутствие



Фиг. 6. Флюидные включения в минералах из кварц-вольфрамитовых жил месторождения Тигриное (зона гидротермально-эксплозивных брекчий, гор. 850 м):

а – ФВ (VL) в кварце; б, в – ФВ (VL) в топазе; г – ФВ (VL) во флюорите; д, е – ФВ (VL) в кварце, отлагавшемся одновременно с циннвальдитом; з – сингенетичные водно-солевое (VL) и газовое с кристаллами соли (V) ФВ в линзе кварца, локализованной в агрегате кристаллов вольфрамита.

небольшого количества CO_2 . Соленость флюида, определенная как по $T_{\text{пл. льда}} = -3.1 \dots -0.9^\circ\text{C}$, так и по $T_{\text{пл. газогидрата}} = 8.9 \dots 5.2^\circ\text{C}$, изменялась от 9.1 до 1.6 мас. %-экв. NaCl. Общий интервал $T_{\text{гом}}$ составляет $454 \dots 283^\circ\text{C}$.

В процессе микротермометрии было обнаружено, что поведение ФВ (V) в этих образцах значительно отличаются от поведения ФВ этого типа в кварце из жил в гранитах: в большинстве из них при охлаждении фазовые превращения CO_2 не происходили. В некоторых ФВ наблюдалось только замерзание CO_2 и ее плавление при температурах от -60.1 до -58.3°C . В редких ФВ зарегистрирована гомогенизация CO_2 , происходившая в газовую фазу при температурах от 17.8 до 19.6°C . Эти наблюдения позволяют считать, что ФВ (V), в отличие от однофазных ФВ в кварце из жил в гранитах, содержащих жидкую CO_2 , заполнены низкоплотным водно-углекислотным флюидом.

Месторождение Тигриное

Были исследованы образцы из жил с вольфрамитом и касситеритом, локализованных в зоне гидротермально-эксплозивных брекчий на горизонте 850 м. Первичные ФВ, пригодные для исследований, были обнаружены в жильном кварце, в кварце, образующем сростки с циннвальдитом и, по нашим представлениям, характеризующем условия его отложения, а также в топазе, флюорите и касситерите. Касситерит имеет темно-коричневую (темно-бурую) окраску, поэтому количество изученных в нем ФВ невелико.

Фазовый состав флюидных включений при комнатной температуре во всех изученных образцах однообразен. Обнаружены только два типа ФВ: VL и V (фиг. 6). В жильном кварце и кварце с циннвальдитом в некоторых мелких кристаллах размером $700 \dots 900$ мкм присутствовали ФВ обоих типов и можно предполагать их одновременный захват. По-видимому, возможность существования несмешиваемых флюидов в период отложения кварца вполне вероятна. В топазе, флюорите и касситерите обнаружены только ФВ типа VL.

Флюидные включения (VL) в кварце гомогенизировались при температурах от 403 до 243°C (таблица). Измеренные значения можно подразделить на две группы: большинство значений $T_{\text{гом}}$ попадают в интервал от 403 до 344°C и лишь единичные – в интервал $257 \dots 243^\circ\text{C}$. В топазе ФВ этого типа имеют $T_{\text{гом}} = 380 \dots 323^\circ\text{C}$, в касситерите и флюорите – несколько более низкие температуры: $369 \dots 358^\circ\text{C}$ и $366 \dots 310^\circ\text{C}$ соответственно. Значения $T_{\text{эвт}}$ флюидов, захваченных ФВ во всех минералах, лежат в интервале от -31 до -23°C , т.е. основной солью в растворах ФВ можно считать NaCl. Соленость флюидов, из которых кристаллизовались разные минералы, варьировала в узких пределах от 7.0 до 2.9 мас. %-экв. NaCl ($T_{\text{пл. льда}} = -4.5 \dots -1.9^\circ\text{C}$).

Можно предполагать, что низкотемпературные (от 257 до 243°C) ФВ характеризуют более поздние флюиды, также имевшие Na-хлоридный состав ($T_{\text{эвт}} = -24 \dots -23^\circ\text{C}$) и концентрацию $6.2 \dots 5.0$ мас. %-экв. NaCl ($T^\circ = -3.8 \dots -3.0^\circ\text{C}$).

Интервал $T_{\text{эвт}}$ от -30 до -22°C указывает на то, что главные компоненты флюидов при отложе-

нии разных минералов практически не изменялись, но широкий диапазон значений позволяет предполагать заметные вариации количества примесей.

Во флюидных включениях (V) при микротермометрии фазовые изменения не происходили, так как они заполнены малоплотным газовым флюидом.

1. Флюидные включения, сингенетичные с вольфрамитом

Особый интерес представляют ФВ в кварце, заключенном в виде небольшой (около 1–1.3 см) линзы в агрегате кристаллов вольфрамита. Можно полагать, что кварц кристаллизовался одновременно с вольфрамитом и ФВ в кварце характеризуют условия образования вольфрамита. В кварце, как и во всех других минералах, были обнаружены ФВ двух типов: VL и V.

Флюидные включения (VL) гомогенизировались при температурах от 416 до 318°C. Растворы ФВ содержат преимущественно NaCl и переменное количество других катионов ($T_{эвт} = -30...-23^\circ\text{C}$). Соленость флюида менялась от 5.8 до 0.9 мас. %-экв. NaCl ($T_{пл. льда} = -3.6...-0.5^\circ\text{C}$).

Флюидные включения (V) практически не содержат жидкости. В некоторых вакуолях присутствуют мелкие изотропные кристаллы соли (фиг. 6з). При микротермометрии фазовые изменения в ФВ этого типа не происходили, что свидетельствует о низкой плотности захваченного газового флюида. Кристаллики солей, наблюдаемые на стенках практически всех газовых вакуолей в этом образце и являющиеся дочерней фазой, наглядно показывают, что даже малоплотный флюид может переносить значительное количество растворенных солей.

Флюидные включения разных типов локализованы в общих зонах роста, что свидетельствует об их сингенетичности. Очевидно, что при кристаллизации кварца и вольфрамита минералообразующая среда состояла из несмешиваемых слабосоленого водно-солевого и малоплотного газового флюидов.

Обобщение результатов микротермометрии

Проведенные исследования позволяют установить закономерности в изменении параметров флюидных включений на изученных месторождениях:

1. На месторождении Дегана в кварц-вольфрамитовых жилах, локализованных в гранитах для ФВ характерен общий интервал $T_{гом} = 425-118^\circ\text{C}$. Флюиды K, Na, Ca, (Mg, по-видимому, Fe Mn и др.)-хлоридного состава были захвачены на участке Реват-хилл наиболее высокотемператур-

ными ФВ с $T_{гом} = 425-280^\circ\text{C}$, на участке Тикли-хилл они характерны для всего температурного интервала 336–185°C. Флюиды Na-хлоридного состава характерны для более низкотемпературных ФВ: на Реват-хилл они имеют $T_{гом} = 335-118^\circ\text{C}$, на Тикли-хилл – 201–126°C. Концентрация флюидов с двухвалентными катионами варьировала от 36 до 5 мас. %-экв. NaCl, концентрация Na-хлоридных флюидов не превышала 18 мас. %. Флюидные включения захватили высокоплотную CO_2 , отмечены признаки вскипания флюидов, для ФВ с углекислотой характерны $T_{гом}$ выше 360°C.

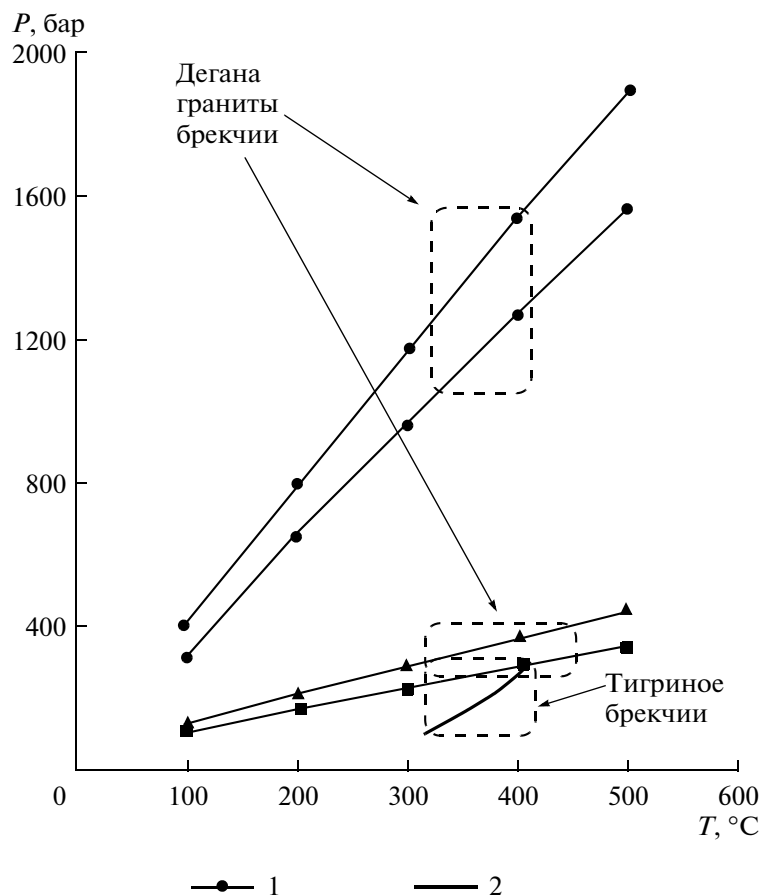
2. На месторождении Дегана в кварц-вольфрамитовых прожилках, локализованных в брекчиях, общий интервал $T_{гом} = 454-192^\circ\text{C}$. Законсервированные флюиды имеют преимущественно Na-хлоридный состав и соленость от 17.6 до 1.9 мас. %-экв. NaCl. Флюидные включения захватили низкоплотную CO_2 , для ФВ с углекислотой характерны низкие $T_{гом} = 241-189^\circ\text{C}$;

3. На месторождении Тигриное ФВ в кварце, топазе, флюорите и касситерите гомогенизировались в интервале 416–310°C. Флюиды, захваченные разными минералами, имеют близкий Na-хлоридный состав и концентрацию не более 7 мас. %-экв. NaCl. Методами микротермометрии CO_2 не обнаружена.

4. Кварц, сингенетичный с вольфрамитом, захватил наиболее высокотемпературные ФВ: на месторождении Дегана в гранитах и брекчиях $T_{гом}$ составляют 422–293°C и 454–283°C соответственно, на Тигрином – 416–318°C. Основным солевым компонентом флюидов является NaCl. Концентрация флюидов максимальные значения 20.7–9.2 мас. %-экв. NaCl имеет в ФВ из гранитов месторождения Дегана, менее соленые флюиды захвачены ФВ кварцем из брекчий, еще более низкая соленость характерна для ФВ месторождения Тигриное. Углекислота обнаружена только на месторождении Дегана: ФВ в кварце из жил в гранитах содержат значительные количества высокоплотной CO_2 , гомогенизирующейся в жидкость, в кварце из брекчий – низкоплотную CO_2 , гомогенизирующуюся в газ, реже – в жидкость. На месторождении Тигриное методом микротермометрии CO_2 не обнаружена. На месторождениях Дегана и Тигриное для кварца характерны сингенетичные газовые и водно-солевые ФВ, свидетельствующие о захвате гетерогенных флюидов.

ДАВЛЕНИЕ ПРИ ОТЛОЖЕНИИ ВОЛЬФРАМИТА

Сингенетичные двухфазные (газ + жидкость) и газовые ФВ с выдержанным соотношением фаз, позволяющие рассчитать давление, как на месторождении Дегана, так и на Тигрином, отчетливо зафиксированы только в кристаллах кварца, син-



Фиг. 7. Температура и давление в минералообразующих системах при отложении вольфрамита на месторождениях Дегана и Тигриное.

1 – изохоры углекислоты; 2 – изохора системы NaCl–H₂O.

генетичных с вольфрамитом. Расчеты производились для CO₂, так как, согласно диаграммам (Kerkhof, Thiery, 1994), доля примеси в составе газов (рассматривался метан) не превышает 5 мол. % и парциальное давление газа–примеси незначительно.

При отложении вольфрамита в кварцевых жилах в гранитах на месторождении Дегана в минералообразующей системе присутствовала высокоплотная CO₂ и давление при температурах от 280 до 420°C составляло 1550–900 бар. Косвенный признак высокого давления – высокая декрепитационная активность всех типов ФВ. Определение $T_{\text{гом}}$ для ФВ (VL₁L₂S₁) оказалось невозможным, для достижения $T_{\text{гом}}$ в ФВ других типов нагревание проводилось со скоростью не более 1°/мин., так как при нагревании с более высокой скоростью даже самые мелкие ФВ вскрывались задолго до момента гомогенизации.

Отложение вольфрамита в брекчиях происходило при участии значительно более низкоплотного газового флюида. Момент гомогенизации флюида в газовую фазу точно зафиксировать трудно, поэтому мы ограничились приближен-

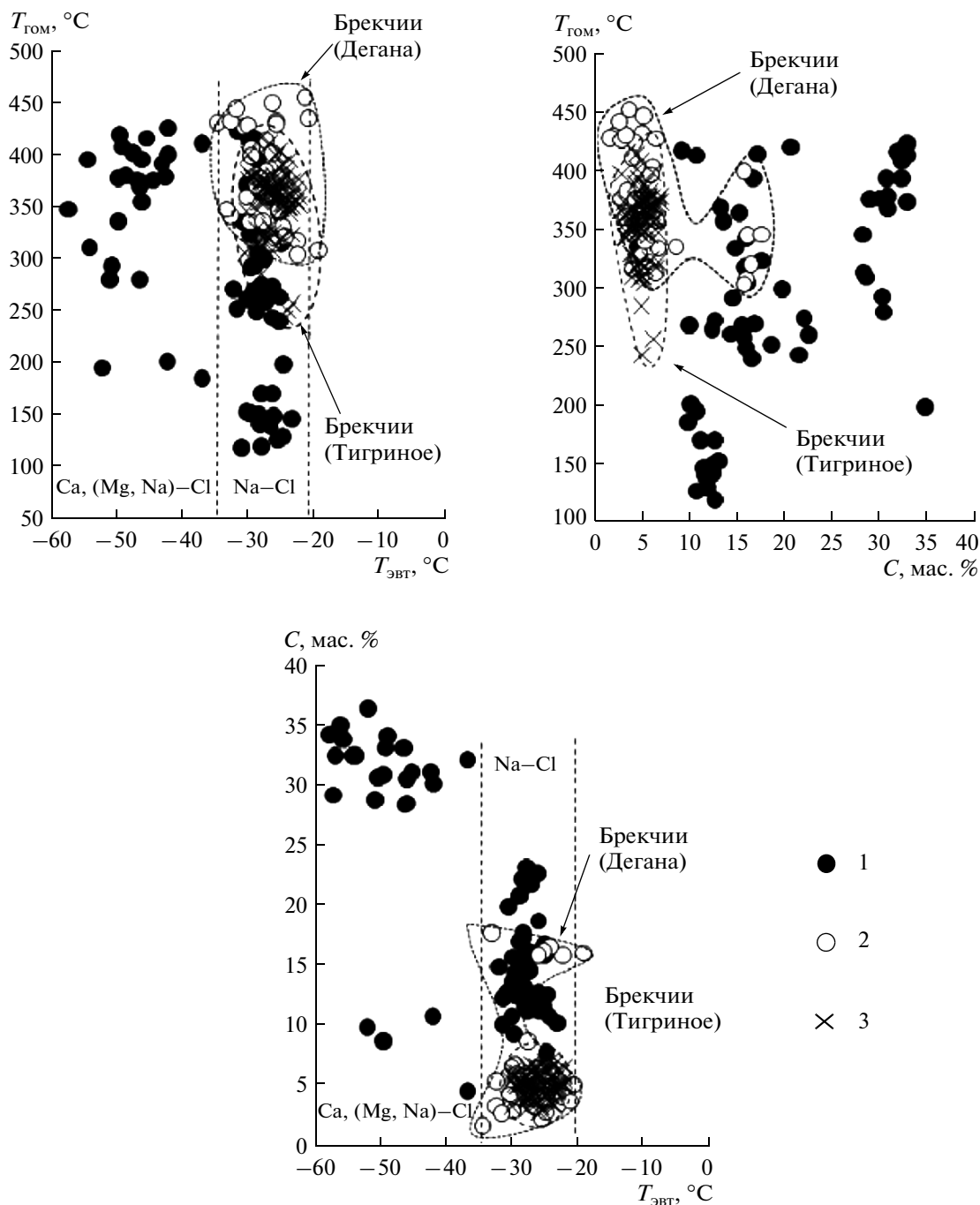
ной оценкой давления: при 454–320°C оно не превышало 400 бар.

Фазовые изменения в газовых ФВ в кварце из месторождения Тигриное не происходили. Давление в период рудоотложения, по-видимому, мало отличалось от давления насыщенного пара в системе NaCl–H₂O. Расчеты для интервала $T_{\text{гом}} = 416–318^\circ\text{C}$ и соответствующих концентраций флюидов показали, что оно не превышало 300 бар (фиг. 7).

Поправки на давление к температурам гомогенизации не вводились, при обсуждении результатов температуры гомогенизации рассматривались как минимально возможные температуры минералообразования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Разнообразие типов ФВ, многочисленные генерации вторичных ФВ, присутствующих в изученных образцах, свидетельствуют о том, что на месторождении Дегана при минералообразовании в гранитах и филлитах принимали участие различные по химическому составу и различаю-



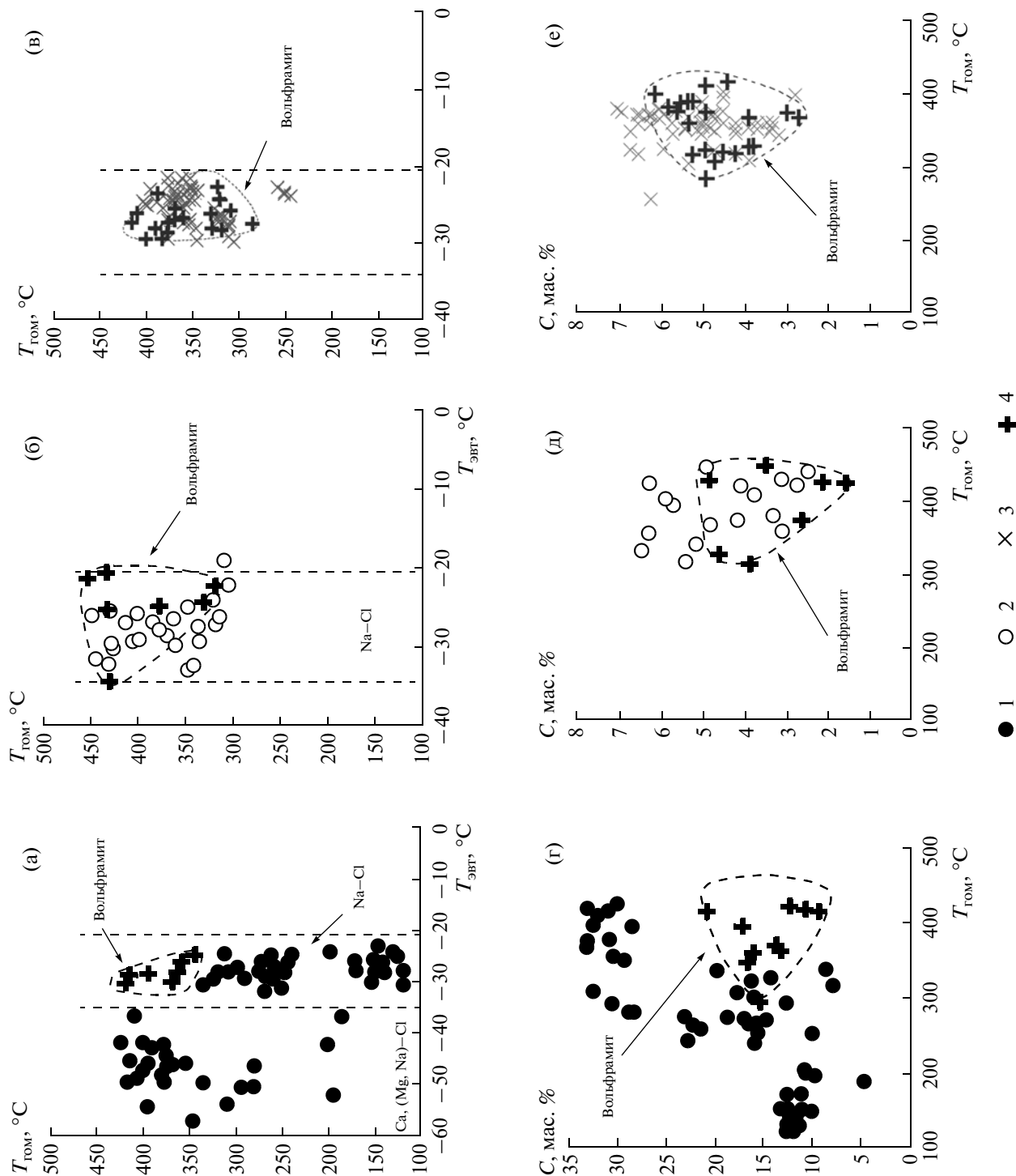
Фиг. 8. Температура гомогенизации флюидных включений, температура плавления эвтектики и концентрация флюидов ФВ в минералах из кварц-вольфрамитовых жил и прожилков месторождения Дегана и из кварц-вольфрамит-касситеритовых жил месторождения Тигриное.

1 – месторождение Дегана, жилы в гранитах (участок Реват-хилл); 2 – месторождение Дегана, прожилки в брекчиях (участок Филлит-хилл); 3 – месторождение Тигриное, жилы в брекчиях (гор. 850 м).

щиеся РТ-параметрами флюиды. Условия минералообразования в брекчиях на месторождениях Дегана и Тигриное также были различны (фиг. 8). Установлено, что вольфрамит кристаллизовался в начальный период минералообразующего процесса (фиг. 9).

Химизм и происхождение флюидов

Результаты, полученные при изучении ФВ в кварце месторождения Дегана, показывают, что минералы, слагающие жилы, кристаллизовались из флюидов, температуры которых варьируют от 425 до 120 $^\circ\text{C}$. Возможно, верхний предел темпе-



Фиг. 9. Температура гомогенизации ФВ, температура плавления эвтектики и концентрация флюидов ФВ в кварце, сингенетичном вольфрамите из кварц-вольфрамитовых жил и прожилков месторождения Дегана и кварц-вольфрамит-касситеритовых жил месторождения Тигриное.

1 – месторождение Дегана, жилы в гранитах; 2 – месторождение Дегана, прожилки в брекчиях; 3 – месторождение Тигриное, жилы в брекчиях (гор. 850 м); 4 – флюидные включения, характеризующие условия отложения вольфрамита.

ратурного интервала был выше, и определить его не удалось из-за декрепитации ФВ ($VL_1L_2S_1$). В составе флюидов присутствовали К, Na, Ca, Mg,

по-видимому, Fe и Mn, концентрация флюидов достигала 36 мас. %, флюидная система содержала значительное количество углекислоты. Анало-

гичные параметры ($T_{\text{гом}} = 413\text{--}63^\circ\text{C}$, соленость не выше 34–27.5 мас. %) для флюидов, отлагавших минералы кварц-вольфрамитовых жил в гранитах месторождения Дегана, приведены в работе (Jaireth *et al.*, 1984). Флюиды, формировавшие штокверковую минерализацию в брекчиях, содержали преимущественно NaCl, концентрация их была не более 10 мас. %. Температуры флюидов, учитывая температуры отложения вольфрамита, достигали 455°C . Углекислота также являлась постоянным компонентом флюидов, но присутствовала в меньшем количестве.

Различия в температурах и составе флюидов, формировавших минерализацию жильных и штокверковых руд, могут быть объяснены особенностями развития флюидно-магматической системы при кристаллизации гранитоидной магмы (Рябчиков, 1975; Audetat, 2000; Burnham, 1979, 1997; Eugster, 1985; Jackson *et al.*, 1982). В результате внедрения гранитного расплава в близповерхностную обстановку происходит нарушение кровли вмещающих пород и образование трещин, что ведет к падению давления и отделению и сепарации флюидов (1-е вскипание). Выделение из магмы безводных минералов, в первую очередь полевых шпатов, ведет к образованию водонасыщенной кровли гранитного массива и повторному вскипанию магмы (Eugster, 1985; Jackson *et al.*, 1982). С.В. Бэрнэм (Burnham, 1997) показал, что в результате этих событий выделяется достаточно механической энергии, чтобы в породах возникли трещины гидроразрыва, проникающие до глубины 4–5 км. Этот же процесс приводит к образованию гидротермально-магматических брекчий (Siltoe, 1985). Таким образом, в результате становления гранитного массива происходит пульсационное развитие трещин гидроразрыва, сопровождающееся отделением и циркуляцией гидротермального флюида.

На месторождении Дегана как жилы в гранитах, так и прожилки в брекчиевых зонах в филлитах образовались после внедрения Li-F-гранитов 1-й фазы рудно-магматической системы. Это, как и сходство минерального состава рудной минерализации на разных участках месторождения в различных вмещающих породах, указывает на общий источник минералообразующих флюидов. В результате кристаллизации гранитов при понижении температуры и давления от магматического очага отделялись малоплотный и слабосоленый газовый флюид и высокоплотный водно-солевой рассол-расплав (Рябчиков, 1975; Audetat, 2000). Своеобразной чертой месторождения Дегана является то, что менее плотный газовый флюид, мигрировавший с более высокой скоростью и первым отделявшийся от застывающего магматического очага (Рябчиков, 1975), проник в филлиты, образуя зоны брекчий, в пустотах которых и формировались штокверковые руды.

Количество солей, переносимых газовым флюидом, на 1.5–2 порядка ниже их количества в равновесном водно-солевом флюиде (Sourirajan, Kennedy, 1962), и при остывании он трансформировался в слабосоленый гидротермальный флюид. Менее подвижный водно-солевой рассол-расплав не выходил за пределы интрузива и формировал минерализацию рудных жил, vyplнявших трещины гидроразрыва в гранитах. Последующая гетерогенизация на газовый и водно-солевой флюиды (2-е вскипание) происходила в зонах брекчий при поступлении исходного флюида в свободное пространство трещин или зон трещиноватости в результате резкого снижения давления, а в закрытых жилах в гранитах – по-видимому, в результате пересыщения расплава водой при кристаллизации безводных минералов.

Водно-углекислотный флюид мог образоваться в результате взаимодействия магматического флюида с породами, образовавшимися при контактовом метаморфизме (декарбонатизации) вмещающих пород. Такая модель образования водно-углекислотного флюида была предложена для объяснения образования месторождений южного Корнуолла (Wilkinson *et al.*, 1995).

Однако подобная модель вряд ли может быть применима для понимания процессов, происходивших на месторождении Дегана. На этом месторождении не установлены значительные по масштабу зоны развития метасоматоза. Для ореолов грейзенизации в гранитах и в филлитах – породах различного состава, характерны одни и те же закономерности: по мере удаления от рудных зон понижение содержаний Li, F, Fe и Mg, элементов, привносимых отделившимися от магмы рудоносными флюидами. С другой стороны, микротермометрией было установлено, что температуры плавления CO_2 практически одинаковы для ФВ в гранитах и филлитах (молярная доля примесей в углекислоте не превышает 5%). Филлиты – кварц-серицитовые сланцы, обычно содержат углеродистое вещество и даже графит. Они не могли быть источником углекислоты, но взаимодействие магматического флюида с филлитами должно было привести к более высокому содержанию метана в его составе. Очевидно, что сходство газового состава флюидов, мигрировавших в различных породах, как и петрографические данные, свидетельствует об отсутствии заметного влияния вмещающих пород на состав рудообразующих флюидов.

Проведенные исследования позволяют полагать, что изменения температур, состава и концентрации флюидов происходили в результате их эволюции, и месторождение Дегана формировалось главным образом из магматических флюидов. По-видимому, это месторождение в какой-то степени аналогично месторождению Чикоте (Chicote) в Боливии, для которого при изучении флюидных

Результаты микрогермометрии флюидных включений в минералах месторождений Дегана и Тигриное

№ образца	Минерал	Тип ФВ	n	T _{гом} , °C	T _{эвт} , °C	T _{пл. льда} , °C	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T _{пл. CO₂} , °C	T _{гом CO₂} , °C	C, мас. %
<i>Месторождение Дегана</i>											
<i>Жильная минерализация в гранитах</i>											
<i>Реваг-хилл</i>											
D-68	Кварц	VLS ₁	6	425–369	–50...–42		221–159				33.0–30.0
»	»	VL	8	407–375	–49...–42	–6.6...–4.9		7.1–5.2	–60.0...–57.4	26.5–20.1	10.2–7.7
»	»	VL ₁ L ₂ **	4	382–345	–49...–40						8.9–5.4
D-A	»	VL ₁ L ₂ S**	4	>370	–58...–49		240–233		–59.0...–57.7	25.5–21.3	34.1–33.7
»	»	VLS ₁	6	395–280	–57...–46		210–110				32.4–28.3
»	»	VL ₁ L ₂ **	5	375–360	–47...–43			7.5–5.7		29.3–20.5	8.0–5.1
»	»	VL	23	335–150	–32...–25	–13.8...–6.6					17.6–10.0
»	»	VLS ₂	8	170–118	–31...–25	–8.9...–7.5					12.7–11.1
»	»	V**	9						–60.0...–57.4	–16.0...–6.3	
<i>Тикли-хилл</i>											
VA-3	»	VL	8	336–185	–52...–42	–6.8...–2.8					10.2–4.5
»	»	VLS ₁	3	274–210	–57...–52		274–210				36.3–32.4
»	»	VL ₁ L ₂ **	8	225–134	Не опр.	Не опр.		Не опр.	–59.4...–56.7	30.0–20.0	
»	»	VL***	4	201–126	–25...–23			4.2–2.9			12.3–10.1
Кварц, сингенетичный с вольфрамитом (жилы в гранитах, Реваг-хилл)											
D-A-в	»	VL	9	422–365	–32...–25	–17.6...–6.0					20.7–9.2
»	»	VL***	4	395–293	–29...–26			–1.5...–0.2			17.2–15.9
»	»	V**	10						–61.0...–58.0	19.5–5.0	

Таблица 1. Окончание

№ образца	Минерал	Тип ФВ	n	T _{гом} , °C	T _{эвт} , °C	T _{пл. льда} , °C	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T _{пл. CO₂} , °C	T _{гом CO₂} , °C	C, мас. %
Прожилковая минерализация в филлитах (зона брекчий) <i>Филлит-хилл</i>											
Д-43	»	VL	18	449–232	–33...–26	–4.3...–1.1					6.7–1.9
»	»	VL ₁ L ₂ S ₁ *	7	241–189	–27...–24			8.8–7.4	–57.9...–56.6	27.8...24.3	5.1–2.3
»	»	V	11						Не обн.	Не обн.	17.6–3.3
VA-2	»	VL	11	401–304	–26...–22	–13.8...–2.8					Не обн.
»	»	VL ₁ L ₂ **	3	209–192	Не опр.	Не опр.			–57.9...–56.8	27.2...25.1	Не опр.
Кварц, сингенетичный с вольфрамитом (зона брекчий, Филлит-хилл)											
Д-43в	»	VL	7	454–317	–35...–22	–3.1...–0.9					5.0–1.6
»	»	VL***	5	358–283	–29...–29			8.9–5.2			9.0–2.2
»	»	V	6						Не обн.	Не обн.	Не обн.
»	»	V*	3						–56.7...–57.5	19.6... 17.8	
Месторождение <i>Тигрине</i> Жильная минерализация (зона брекчий)											
113-84	»	VL	14	403–347	–27...–23	–3.1...–2.5					6.2–4.2
»	»	V	10						Не обн.	Не обн.	Не обн.
»	»	VL	3	257–243	–24...–23	–3.8...–3.0					6.2–5.0
Кп-1547	Топаз	VL	15	380–323	–30...–22	–4.5...–3.0					7.0–5.0
Кп-1546	Кварц	VL	11	367–344	–26...–22	–4.2...–2.0					6.7–3.4
»	»	V	13						Не обн.	Не обн.	Не обн.
Кп-3474	SnO ₂	VL	6	369–358	–26...–23	–4.0...–2.0					6.5–3.4
Кп-1548	CaF ₂	VL	14	366–310	–30...–26	–3.2...–1.9					5.3–3.2
Кварц, сингенетичный с вольфрамитом (линза в вольфрамите)											
Кп-2022	Кварц	VL	21	416–318	–30...–23	–3.6...–1.7					5.8–2.9
»	»	V(S)	11						Не обн.	Не обн.	Не обн.

Примечание. * – гомогенизация CO₂ происходила в газ; ** – гомогенизация CO₂ в жидкую фазу; *** – концентрация рассчитана по температуре плавления газогидратов CO₂; T₁ – температура растворения твердой фазы; T₂ – температура плавления газогидрата.

включений и стабильных изотопов также было установлено магматическое происхождение флюидов и отсутствие смешения с флюидами другого генезиса (Thorn, 1988).

Рудно-магматическая система месторождения Тигриное сложнее. Ее развитие происходило в течение нескольких этапов, месторождение характеризуется значительной вертикальной протяженностью и мощными зонами контактового метаморфизма. Влияние метаморфогенных флюидов и смешение флюидов разного происхождения в этих условиях вполне вероятно. В работе (Гоневчук и др., 2005) на основании изотопии серы в сульфидах предполагается магматический источник флюидов, но ограниченность этих исследований вряд ли позволяет делать однозначные выводы о происхождении флюидов при формировании месторождения, имеющего длительную историю развития.

Кварц-вольфрамит-касситеритовые жилы в зоне гидротермально-эксплозивных брекчий на месторождении Тигриное формировались, согласно полученным нами данным, при температурах 420–240°C несколько более низких, чем в брекчиях на месторождении Дегана, и из менее соленых флюидов (фиг. 8). Аналогичные значения температур 420–330°C для отложения продуктивных минеральных ассоциаций в зоне брекчий на месторождении Тигриное приведены в работе (Кокорин, Кокорина, 2003).

Можно отметить, что минералообразование в брекчиевых зонах месторождения Дегана происходило при более высоких температурах, чем в брекчиях месторождения Тигриное. Возможно, это явление обусловлено интрузивным характером брекчий месторождения Дегана и более тесной связью их с магматизмом, чем эксплозивно-гидротермальных брекчий месторождения Тигриное. С другой стороны, вольфрамовая минерализация Деганы связана с гранитами 1-й фазы становления гранитного интрузива, в то время как отложение вольфрамита на месторождении Тигриное происходило после внедрения гранитов 3-й фазы. В работе (Пахомова и др., 1992) отмечено, что флюидная фаза в расплавных включениях Большого штока Тигриного интрузива занимает объем 5–7%, во включениях Малого штока – 10–15% и температуры гомогенизации этих включений в Большом штоке – 970–990°C, в Малом – 880°C. Для гранитов 3-й фазы такие данные отсутствуют, но образование брекчий свидетельствует о продолжавшемся накоплении летучих компонентов. Обогащение расплава летучими смещало солидус в более низкотемпературную область (Таусон, 1989; Johannes, Holtz, 1996; Зарайский, 2008) и это могло оказать влияние на температуру отделяющихся флюидов. Не исключено, что температуры рудоносных флюи-

дов в какой-то степени определяются температурой магматического источника, но этот вопрос требует дальнейших исследований. Нельзя исключить также, что параметры флюидов при минералообразовании в брекчиевых зонах могли зависеть от мощности брекчиевых зон.

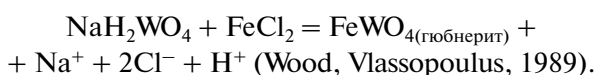
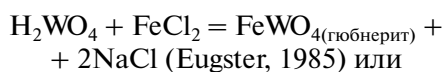
Условия отложения вольфрамита

В результате проведенных исследований установлено, что отложение вольфрамита на изученных месторождениях происходило в начальный период минералообразующего процесса из высокотемпературных (от 450–420 до 290°C) Na-хлоридных флюидов, концентрация которых варьировала в широких пределах (фиг. 9а–9в). Обращает на себя внимание то, что на месторождении Дегана вольфрамит кристаллизовался как из рассолов (21–9 мас. % – в гранитах), так и из слабосоленого флюида (9.0–1.6 мас. % – в брекчиях). На месторождении Тигриное концентрация флюидов была еще ниже (5.8–2.9 мас. %). Во всех трех рассматриваемых случаях отложение вольфрамита происходило при снижении концентрации минералообразующих флюидов (фиг. 9г–9е) и в условиях гетерогенной среды, возможно при фазовой сепарации газового и водно-солевого флюидов. Давление при отложении вольфрамита в гранитах на месторождении Дегана составляло 900–1550 бар, в брекчиях – на обоих месторождениях не превышало 300–400 бар.

Исследованию флюидных включений в минералах W- и особенно Sn-W-месторождений и геохимии вольфрама посвящена обширная литература (Higgins, 1985; Dubessy *et al.*, 1987; Heinrich, 1990; Bernard *et al.*, 1990; Wood, Samson, 2000 и др.). Известно, что вольфрамит на большинстве месторождений отлагался при 500–350°C из флюидов с концентрацией от 1 до 50 мас. %-экв. NaCl (Roedder, 1984; Wood, Samson, 2000).

Экспериментальными методами и термодинамическими расчетами установлено, что вольфрам в виде кислоты (H_2WO_4) легко переносится высокотемпературными (650–500°C) вулканическими газами любого состава. Вариации HF, HBr и ΣS не влияют на перенос вольфрама в газовой фазе. Для переноса вольфрама высокотемпературными газовыми флюидами не нужна высокая концентрация хлоридов, так как хлоридный комплекс вольфрама (WO_2Cl_2) присутствует в заметных концентрациях только при температурах ниже 400°C или при концентрации HCl более 10 мол. %, что не бывает в природных условиях (Bernard *et al.*, 1990; Candela, 1990). По-видимому, именно с миграцией газового магматогенного флюида связано формирование рудной минерализации в брекчиях месторождения Дегана.

В водных растворах концентрация вольфрама при рН флюидов от 3 до 6 может составлять 100–1000 г/т. Вольфрам переносится в виде анионных комплексов W(VI): H_2WO_4^0 , HWO_4^- , WO_4^{2-} , NaHWO_4^- и NaWO_4^- . Хлоридные, карбонатные и другие комплексы вольфрама могут присутствовать, но количество их недостаточно для формирования месторождения (Wood, Samson, 2000). Отложение вольфрамита можно описать реакциями:



Установлено, что растворимость комплексов WO_3^{2-} повышается с увеличением температуры, увеличением концентрации NaCl и понижением рН растворов и только в незначительной степени зависит от давления (Dubessy *et al.*, 1987; Wood, Vlassopoulos, 1989; Wood, Samson, 2000). Следовательно, отложение вольфрамовых минералов должно происходить при понижении температуры и концентрации флюидов и при повышении рН флюидов. Поскольку валентность вольфрама в исследованных комплексах не меняется, долгое время считалось, что Eh-состояние флюидов не влияет на формирование руд. Однако более поздние экспериментальные данные А.Ф. Редькина (Редькин, Костромин, 2010) и исследования по комплексообразованию вольфрама, обзор которых приведен в этой же работе, показывают, что при концентрациях W выше 0.002 моль/кг H_2O и при значениях рН 2–4 могут существовать комплексы W(VI), W(VI,V) и W(V). Согласно этой информации, Eh флюидов также может оказывать влияние на перенос вольфрама и отложение вольфрамовых минералов. По-видимому, из-за отсутствия точных данных о концентрации вольфрама, составе и рН природных флюидов, вопрос о физико-химических факторах отложения вольфрамита и других минералов вольфрама окончательно еще не решен.

Изменение физико-химических параметров флюидных систем, как правило, является следствием вскипания магматогенных флюидов и/или смешения флюидов различного генезиса (Eugster, 1985; Higgins, 1985; Малинин, Куровская, 1999; Сушевская, Бычков, 2010).

В различных минералообразующих системах факторы отложения вольфрамита могли быть различны. Как уже отмечалось выше, роль смешения флюидов на месторождении Дегана вряд ли была существенной. Вероятнее всего, рудоотложение на месторождении Дегана происходило в результате сочетания двух факторов: 1) в результате вскипания флюида при падении давления,

обусловленном поступлением флюида в открытые трещины, как это предполагается для месторождения Грей Ривер в Канаде (Higgins, 1985) и 2) при понижении температуры и концентрации флюидов.

Изучение состава газов ФВ из рудных зон на месторождении Тигриное в настоящее время не проводилось. Однако, учитывая значительную вертикальную протяженность рудных зон, длительность минералообразующего процесса, в течение которого сформировалось множество минеральных ассоциаций, и что рудные тела локализованы в различных вмещающих породах, можно предполагать, что факторы рудоотложения на этом месторождении менялись в зависимости от конкретной геологической обстановки. Так, например, в наиболее широко развитых на месторождении кварц-полевошпатовых жилах вольфрамит и касситерит в совместном сростании встречаются редко, что позволяет предполагать так же, как и на месторождении Дегана, отложение вольфрамита вследствие понижения температуры флюидов или их вскипания. Этот вывод соответствует термодинамической модели Т.М. Сушевской и А.Ю. Бычкова (2010) для Sn-W-месторождения Иультин, согласно которой при понижении температуры или при вскипании флюидов совместное отложение касситерита и вольфрамита не происходит. В то же время на месторождении Тигриное выделены более поздние вольфрамит-кварцевая и касситерит-кварцевая минеральные ассоциации (Гоневчук и др., 2005), для которых характерны гнезда касситерита с вольфрамитом, обособленные в жильном кварце. Известно, что растворимость вольфрама значительно понижается в области рН 5–7 (Рафальский 1984), олова - при рН 4–6 (Некрасов, 1976). Такие значения рН могли быть достигнуты в результате различных процессов, в том числе и при смешении флюидов различного происхождения, как это установлено на месторождении Иультин (Сушевская, Бычков, 2010).

Результаты наших исследований соответствуют приведенным выше экспериментальным и расчетным данным (Wood, Samson, 2000), что давление не оказывает прямого влияния на отложение вольфрамовой минерализации. Однако давление влияет на растворимость газовых компонентов, определяет условия вскипания и сепарации флюидов и косвенно играет значительную роль в изменении тех параметров флюидов, которые непосредственно влияют на рудоотложение. Информация о давлении в природных условиях важна для понимания процессов, ведущих к формированию богатых промышленных месторождений. Проведенные исследования показывают, что давление значительно варьирует даже в пределах одного месторождения и, несмотря на трудности в определении этого параметра, при исследовании

условий рудообразования изучению давления необходимо уделять особое внимание.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные позволяют считать, что физико-химические параметры рудообразующих флюидов на месторождениях, ассоциирующихся с Li-F-гранитами, не могут быть обусловлены разным возрастом их образования. Различия в температурах, солёности флюидов и давлении в природных системах определяются геологической и структурной ситуацией при формировании руд.

Получены новые свидетельства, что в образовании кварц-вольфрамитовых месторождений, ассоциированных с Li-F-гранитами, главный вклад в перенос вольфрама в зону рудоотложения внесён флюидом, отделившимся от гранитоидной магмы при её кристаллизации. На вольфрамовом месторождении Дегана влияние смешения магматогенных флюидов с флюидами иного происхождения не предполагается, тогда как на Sn-W-месторождении Тигриное метаморфогенные флюиды или нагретые метеорные воды периодически могли вовлекаться в рудообразующее пространство.

Отложение вольфрамита происходило в начальный период минералообразующего процесса. Факторы, ведущие к его отложению, могут быть различны даже в пределах одного месторождения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Т.М. Сушевой и С.С. Матвеевой за полезные советы при обсуждении полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-05-00942-0 и 09-05-92662-IND_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Гоневчук В. Г., Коростелев П. Г., Семеняк Б. И. О генезисе оловорудного месторождения Тигриное (Россия) // Геология руд. месторождений. 2005. Т. 47. № 3. С. 249–264.

Зарайский Г. П. Условия генерации, кристаллизации и фракционирования редкометалльных гранитов // Граниты и эволюция Земли: геодинамическая позиция, петрогенезис и рудоносность гранитоидных батолитов. Улан-Удэ, 2008. С. 246–248.

Калюжный В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах. Киев: Наук. думка, 1982.

Кокорин А. М., Кокорина Д. К. Тигриное вольфрамово-оловянное месторождение Приморья (вещественный состав руд, физико-химические особенности их образования) // Матер. XI междунар. конф. по термобарогеохимии. Александров: ВНИИСИМС, 2003. С. 115–119.

Малинин С. Д., Куровская Н. А. Флюидно-минеральные равновесия в системе $\text{CaF}_2(\text{к})-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ // Геохимия. 1999. № 7. С. 696–704.

Некрасов И. Я. Фазовые соотношения в оловосодержащих системах. М.: Наука, 1976.

Пахомова В. А., Руб А. К., Хетчиков Л. Н., Руб М. Г. Особенности флюидного расплава редкометалльных гранитов Центрального Сихотэ-Алиня // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1992. № 4. С. 64–73.

Редькин А. Ф., Костромин Н. П. К вопросу о формах переноса вольфрама гидротермальными растворами // Геохимия. 2010. № 10. С. 1049–1061.

Рябчиков И. Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975.

Сушевая Т. М., Бычков А. Ю. Физико-химические механизмы отложения касситерита и вольфрамита в гидротермальной системе, связанной с гранитами (термодинамическое моделирование) // Геохимия. 2010. № 12. С. 1330–1338.

Таусон Л. В. Магмы и руды // Геохимия рудообразующих систем и металлогенический анализ. Новосибирск: Наука, 1989. С. 5–17.

Audetat A., Gunter D. G., Heinrich C. A. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia) // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 19. P. 3373–3393.

Bernard A., Symonds R. B., Rose W. I. Jr. Volatile transport and deposition of Mo, W and Re in high temperature magmatic fluids // Applied Geochemistry. 1990. V. 5. P. 317–326.

Bodnar R. J., Vityk M. O. Interpretation of microthermometric data for $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ fluid inclusions // Fluid inclusions in minerals: method and application. Pontignano-Siena, 1994. P. 117–130.

Brown P. E. FLINCOR: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusions Data // Amer. Mineralogist. 1989. V. 74. P. 1390–1399.

Burnham C. W. Magmatic and Hydrothermal fluids. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. N. Y.: Wiley, 1979. P. 71–136.

Burnham C. W. Magma and hydrothermal fluids. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. N. Y.: Wiley and Sons, 1997. P. 63–123.

Candela P. A., Bouton S. L. The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite // Econ. Geol. 1990. V. 85. P. 633–640.

Cherny P., Blevin P. L., Cuney M., London D. Granite-related ore deposits // Econ. Geol. 2005. 100th Anniversary Volume. P. 337–370.

Collins P. L. F. Gas hydrates in CO_2 -bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity // Econ. Geol. 1979. V. 74. P. 1435–1444.

Darling R. S. An extended equation to calculate NaCl contents from final clathrate melting temperatures in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ fluid inclusions: Implications for P-T-isochore location // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 600–610.

De Clercq F., Muchez Ph., Dewaele S., Boyce A. The tungsten mineralisation at Nyakabingo and Gifurwe (Rwanda): Preliminary results // Geologica Belgica. 2008. V. 11. № 3–4. P. 251–258.

- Dubessy J., Ramboz C., Ngueng-Trung C. et al.* Physical and chemical controls (f_{O_2} , T , pH) of the opposite behavior of U and Sn-W as exemplified by hydrothermal deposits in France and Great-Britain, and solubility data // *Bull. Mineral.* 1987. V. 110. P. 261–281.
- Eugster H.P.* Granites and hydrothermal ore deposits: a geochemical framework // *Mineralog. Mag.* 1985. V. 49. P. 7–23.
- Goldstein R.H., Reynolds T.J.* Systematic of fluid inclusions in diagenetic minerals // *SEPM Short course 31*, Tulsa (Okla). 1994.
- Gonevchuk V.G., Gonevchuk G.A., Korostev P.G. et al.* Tin deposits of the Sikhote-Alin and adjacent areas (Russian Far East) and their magmatic association // *Australian J. of Earth Sciences.* 2010. V. 57. P. 777–802.
- Heinrich C.A.* The Chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition // *Econ. Geol.* 1990. V. 85. P. 453–481.
- Higgins N.C.* Wolframite deposition in a hydrothermal vein system; the Grey River tungsten prospect, Newfoundland, Canada // *Econ. Geol.* 1985. V. 80. № 5. P. 1297–1327.
- Jackson N.J., Hallyday A.N., Sheppard S.M.F., Mitchell J.G.* Hydrothermal activity in the St. Just mining district, Cornwall, England // *Metallization associated with acid magmatism*. Chichester: Wiley, 1982. P. 137–179.
- Jaireth S.K., Bist V.S., Singh A.K.* Ore paragenesis and fluid inclusions geochemistry of quartz-wolframite mineralization in Degana wolframite deposit, Rajasthan: Abstracts of the 5th Indian Geol. Cong. Bombay, 1984. P. 46–47.
- Johannes W., Holtz F.* Petrogenesis and experimental petrology of granitic. Rotterdam: Springer-Verlag, 1996.
- Kerkhof A.M. van den, Thiery R.* Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano-Siena, 1994. P. 171–190.
- Macey P., Harris C.* Stable isotope and fluid inclusion evidence for the origin of the Brandenburg West area Sn-W vein deposits, NW Namibia // *Mineralium Deposita.* 2006. V. 41. P. 671–690.
- Marignac C., Cathelineau M.* Comment on the paper by Sanchez-Espan *et al.*: source and evolution of ore-forming hydrothermal fluids in the northern Iberian pyrite belt massive sulphide deposits (SW Spain): evidence from fluid inclusions and stable isotopes (*Mineralium Deposita* 38: 519–537) // *Mineralium Deposita.* 2006. V. 40. № 6. P. 742–748.
- Noronha F., Vindel E., Lopes J. A. et al.* Fluids related to tungsten ore deposits in Southern Portugal and Spanish Central Systems: comparative study // *Rev. Soc. Geol. Espana.* 1999. V. 12. № 3–4. P. 397–403.
- Pandian M.S.* Late proterozoic acid magmatism and associated tungsten mineralization in Northwest India // *Gondwana Research.* 1999. V. 2. № 1. P. 79–87.
- Pandian M.S., Yarma O.P.* Geology and geochemistry of topaz granite and associated wolframite deposit at Degana, Rajasthan // *J. of Geological Society of India.* 2001. V. 57. P. 297–307.
- Rafal'skiy R.P., Bryzgalin O.V., Fedorov P.L.* Tungsten migration and scheelite deposition under hydrothermal conditions // *Geochem. Int.* 1984. V. 21. P. 1–13.
- Roedder E.* Fluid inclusions. Washington: Mineral. Soc. Amer., 1984.
- Silitoe R.H.* Ore-related breccias in volcanoplutonic areas // *Econ. Geol.* 1985. V. 80. P. 1467–1514.
- Somarin A. K., Ashley P.* Hydrothermal alteration and mineralization of Glen Eden Mo-W-Sn deposit: a leicogranite-related hydrothermal system, Southern New England Orogen, NSW, Australia // *Mineralium Deposita.* 2004. V. 39. P. 282–300.
- Sourirajan S., Kennedy G.C.* The system H₂O–NaCl at elevated temperatures and pressures // *Amer. J. Sci.* 1962. V. 260. P. 115–141.
- Štemprok M., Pivec E., Langrová A.* The petrogenesis of a wolframite-bearing greisen in the Vikmanov granite stock, Western Krušné hory pluton (Czech Republic) // *Bull. Geosci.* 2005. V. 80. № 3. P. 163–184
- Thorn P.G.* Fluid inclusion and stable isotope studies at the Chicote tungsten deposit, Bolivia // *Econ. Geol.* 1988. V. 83. № 1. P. 62–68.
- Vijay Anand S., Pandian M.S., Krylova T.L. et al.* Fluid inclusions in wolframite-bearing veins at Degana and Balda greisens tungsten deposits, Rajasthan, India. Abstracts of the 3rd Biennial conf. ACROFI-III. Novosibirsk, 2010. P. 254–255.
- Wilkinson J.J., Jenkin G.R.T., Fallick A.E., Foster R.P.* Oxygen and hydrogen isotopic evolution of Variscan crustal fluids, south Cornwall, U.K. // *Chemical Geol.* 1995. V. 123. P. 239–254.
- Wood S.A., Vlassopoulos D.* Experimental determination of the hydrothermal solubility and speciation of tungsten at 500°C and 1 kb // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 303–312.
- Wood S.A., Samson I.M.* The Hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of the T , P , pH, and m NaCl // *Econ. Geol.* 2000. V. 95. P. 143–182.