

Санкт-Петербургский государственный университет

Ковальчук Диана Михайловна

Выпускная квалификационная работа

**Геохимические особенности и условия генезиса вольфрамитов из месторождений,
связанных с редкометальными гранитами**

Уровень образования: бакалавриат

Направление 05.03.01 «Геология»

Основная образовательная программа: СВ.5091.2015

Профиль: «Геохимия»

Научный руководитель:

Доцент кафедры геохимии,

кандидат геолого-минералогических наук

Баданина Елена Васильевна

Рецензент:

.научный. сотрудник. РФФИ,

кандидат геолого-минералогических наук

Долгушина Ирина Святославовна

Санкт-Петербург

2019

Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Обзор литературного материала.....	5
Глава 2. Общие сведения о вольфрамите.....	6
2.1 Кристаллохимия вольфрамита.....	6
2.2 Генетические типы месторождений вольфрама и вольфрамита.....	9
2.3 Формы переноса вольфрама	12
2.4 Связь вольфрамитового оруденения с редкометальными гранитами на примере Забайкалья.....	12
Глава 3. Геологическая характеристика объектов исследования.....	14
3.1..Спокойнинский массив	14
3.2. Орловский массив.....	19
3.3. Объекты сравнения	21
Глава 4. Описание образцов.....	24
Глава 5 .Изучение состава вольфрамита	26
5.1. Основной состав.....	26
5.2.Примесный состав.....	39
5.3.Характер поведения элементов в вольфрамите.....	44
Глава 6. Анализ включений минералообразующих сред.....	50
6.1.Рамановская спектрометрия.....	50
6.2.Термогравиметрический анализ	55
Заключение.....	62
Список литературы.....	64

Введение

Настоящее исследование посвящено изучению вольфрамитов известного на вольфрамовое оруденение района Восточного Забайкалья. На данной территории известно много месторождения вольфрама – Спокойнинское, Букукинское, Увальное, Приваловское, Белухинское, Шерловогорское и др.,. Некоторые из них разрабатываются с начала XX века.. Вольфрамовое оруденение здесь пространственно и генетически традиционно связывается с гранитоидным магматизмом (Сырицо, 2018).

Изучению вольфрамовых месторождений посвящено много работ, например работы таких исследователей как В.Ф .Барабанов, Ф.Г.Рейф, Г.Ф.Иванова, А.М Гребенников, Л.Ф.Сырицо и др. Однако остаётся много нерешённых вопросов, касающихся характера связи вольфрамового оруденения с гранитоидными интрузиями. В сложной проблеме выявления характера связи вольфрамового рудообразования с гранитоидным магматизмом в зависимости от места проявления вольфрамового оруденения выделяются два самостоятельных аспекта исследования. Это, прежде всего, оценка роли расплава в концентрировании вольфрама, в том числе, характера его поведения в процессе дифференциации расплава различной флюидонасыщенности, определение степени насыщенности расплава вольфрамитом, как необходимого условия его кристаллизации на магматическом этапе, геохимические и физико-химические предпосылки перехода вольфрама из расплава во флюид. Другое направление исследований направлено на изучение характера связи с гранитами кварцево-жильного вольфрамового оруденения, находящегося во вмещающих породах, нередко в дальнем ареале гранитных массивов. В этом случае принципиальным является вопрос о возрастном соотношении гранитного массива и жильной минерализации (в том числе непосредственно времени кристаллизации вольфрамита), а также геохимической специализации слагающих их парагенезисов (Сырицо и др., 2018).

В данной работе мы попытались на основе изучения видообразующего (Fe,Mn) и примесного (Y, Mo, In, Sn,, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Mg, Co, Zn, Nb, Ta и др.) состава вольфрамитов и анализа минералообразующих сред в парагенном с вольфрамитом кварце подойти к решению этих вопросов. В работе мы изучали типохимизм вольфрамитов различных генетических типов – из редкометальных гранитов «стандартного» и Li-F типов (по Таусон, 1977), из грейзенов и кварц-вольфрамитовых жил, оценивали условия генезиса вольфрамитов.

Данное исследование стало возможным осуществить благодаря появлению новейших методов анализа. Нами использованы наиболее чувствительные (многокомпонентные) и локальные методы количественного анализа примесного состава минералов – лазерная абляция масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS).

Анализ минералообразующих сред выполнен на основе анализа КР-спектров рамановской спектроскопии и методом термогравиметрического анализа.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Геомодель», «Ресурсный центр микроскопии и микроанализа», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

Глава 1. Обзор литературного материала

Восточное Забайкалье – одна из интереснейших рудных провинций России, которая характеризуется большим разнообразием месторождений. Проблема генезиса этих месторождений и в последующем прогнозирования новых очень сложна и дискуссионна на протяжении уже долгих лет. Исследования рудообразующих процессов урана, бериллия, олова, лития, тантала и ниобия широко освещены в литературе, в то время как научные труды о процессе формирования вольфрамового оруденения долгое время были весьма ограничены. Одними из первых исследователей, посвятивших монографии вольфрамоносному рудопроявлению в Восточном Забайкалье стали В.Ф. Барабанов, Ф.Г. Рейф, Г.Ф. Иванова, А.М. Гребенников и др. В монографиях данных авторов детально описаны месторождения вольфрама, тип минерализации руд и приведены результаты разнообразных анализов, используемых для определения источника вещества и условий формирования этих месторождений.

Результаты экспериментальных исследований гранитных систем с флюсовыми компонентами, изучение расплавных и флюидных включений в рядах дифференциатов массивов редкометальных гранитов существенно дополнили знания о механизме кристаллизации вольфрамита. Одним из результатов таких исследований стало предположение о вероятности проявления жидкостной несмесимости (Veksler et al., 2002, Thomas et al., 2009, Баданина и др., 2010, Перетяжко и др., 2007, Котельникова и Котельников, 2011), играющей ключевую роль в концентрировании редких элементов (Граменицкий и др., 2006).

На данный момент тема генезиса вольфрамитовых месторождений по-прежнему остается актуальной. Огромный вклад в современное развитие этой темы внесли такие ученые как Л.Ф. Сырицо, Е.В. Баданина, Е.В. Волкова, в работах которых также приводятся гипотезы формирования данного рудного пояса, сравнение месторождений Восточного Забайкалья и использование новых методов изучения и анализа условий их формирования. Существует множество работ иностранных авторов, которые занимаются вольфрамитовой минерализацией различных районов мира. Так, например, Grubb в своих работах затрагивает тему различий состава вольфрамита и шеелита и условий их формирования, а Tindle, A.G описывает вольфрамитовую минерализацию в Восточных нагорьях Шотландии.

Глава 2. Общие сведения о вольфрамите

Вольфрам (№ 74) является малораспространенным 5с-металлом. Он представлен пятью изотопами - ^{180}W (90,13 %), ^{182}W (26,41), ^{183}W (14,4), ^{184}W (30,64), ^{186}W (28,41 %) и шестью короткоживущими радионуклидами. Вольфрам близок по свойствам к Мо, а по диагонали имеет кристаллохимическое родство с Nb и Ti. Как металл он проявляет сходство с Fe. Вольфрам - самый тугоплавкий металл: $T_{\text{пл}} = 3387\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 6690\text{ }^{\circ}\text{C}$. Главная валентность +6 (в оксидах и кислоте), в галогенидах и сульфидах +4 и редко +2.

Вольфрам является металлом высокого экономического значения с уникальными свойствами. Главные применения вольфрама отражаются в использовании его в производстве режущих инструментов в форме карбида вольфрама, в продукции высокоскоростной стали, как легирующего компонента и в виде нитей в лампах накаливания. Самые важные минералы вольфрама - вольфрамит $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4]$ и шеелит (CaWO_4) .

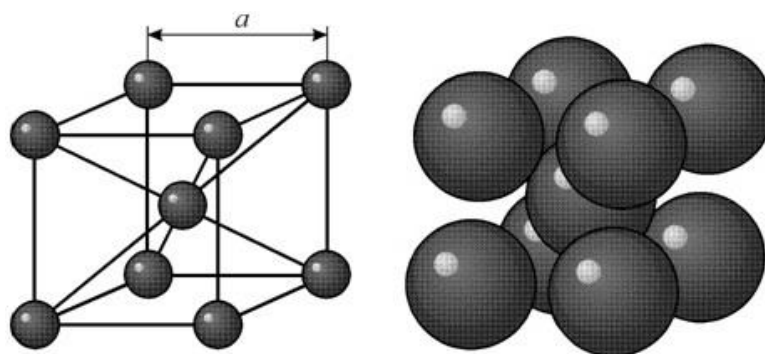


Рис. 1. Структура вольфрама

Вольфрамит — это твердый раствор, крайними членами которого являются минералы ферберит, гюбнерит и уансалаит. Для них характерны примеси MgO , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Sc_2O_3 . Содержание тантала и ниобия связано с изоморфной примесью или с мельчайшими включениями минералов группы колумбита. Таким образом вольфрамит имеет переменный химический состав. Содержание WO_4 достигает 76,6%. По количеству FeWO_4 различаются: ферберит (100-80%), собственно вольфрамит (80-20%), гюбнерит (20-0%).

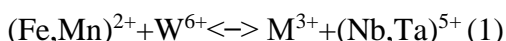
2.1. Кристаллохимия вольфрамита

Вольфрамит образует ряд твердых растворов между двумя членами ферберита ($\text{Fe}^{2+}\text{WO}_4$) и гюбнерита ($\text{Mn}^{2+}\text{WO}_4$) путем замещения Fe и Mn в позиции А. Относительно небольшие катионы с ионными радиусами менее $0,9\text{ \AA}$ (например, Mg^{2+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Y^{3+} , REE^{3+})

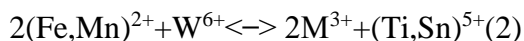
предпочтительно включаются в структуру вольфрамита в позиции А (Кузьмин, 2001). Двухвалентные катионы с похожими ионными радиусами, Mg^{2+} (0.72 Å), Zn^{2+} (0.74 Å), Co^{2+} (0.745 Å) и Cd^{2+} (0.95 Å), легко включаются на место Fe^{2+} (0.78 Å) и Mn^{2+} (0.83 Å) в решетку вольфрамита простым замещением (все ионные радиусы взяты из Шеннона (Shannon 1976)).

Вольфрам встречается в шестивалентном состоянии (0.6 Å) и присутствует в вольфрамите в октаэдрической координации. Он часто может быть заменен такими элементами как Мо, Nb, Ta, Sn и Ti. Особенно охотно заменяет вольфрам Мо простым замещением, потому что оба имеют в вольфрамите одно и то же валентное состояние и почти идентичные ионные радиусы (0,59 Å для Mo^{6+}).

Пятивалентные катионы Nb^{5+} и Ta^{5+} (0.64 Å), обычно включаются в решетку вольфрамита, потому что вольфрамит и колумбит-танталит имеют схожие кристаллические структуры. Ниобий и тантал заменяют вольфрам в решетке вольфрамита в сочетании с замещением трехвалентными катионами (например, $M = Fe^{3+}$ и $Sc^{3+}, B^{3+}, Y^{3+}, REE^{3+}$) в позиции А (Tindle, 1989):



Четырехвалентные катионы с малыми ионными радиусами, такие как Ti^{4+} (0.605 Å) и Sn^{4+} (0.69 Å), могут входить в структуру на место W путем совместного замещения с трехвалентными катионами А (Tindle, 1989):



Изоморфизм также зависит от кристаллической структуры. Например, вольфраматы с общей формулой AWO_4 (как вольфрамит и шеелит) будут кристаллизоваться в структуре шеелита ($A^{[8]} W^{[4]} O_4$), если атомный радиус A^{2+} превышает 0,9 Å и в структуре вольфрамита ($A^{[6]} W^{[6]} O_4$), если атомный радиус A^{2+} меньше 0,9 .

Как правило, большие катионы, такие как Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и Ba^{2+} , включаются в шеелитовый тип структуры, тогда как малые катионы, как Mg^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} , преимущественно встречаются в структуре вольфрамитового типа (Кузьмин,2001).

Следовательно, вхождение крупных катионов Ca^{2+} (1.0 Å), Eu^{2+} (1.17 Å), Sr^{2+} (1.18 Å) и Pb^{2+} (1.19 Å) в структуру вольфрамита кажется маловероятным из-за большого различия ионного радиуса по сравнению с Fe и Mn. Эксперименты показывают, что твердый раствор между вольфрамитом и шеелитом возникает только при температурах выше 600 °C (Grubb, 1967).

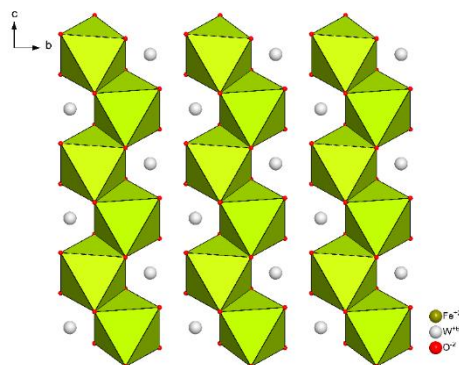


Рис.2. Кристаллическая структура ферберита

(Cid-Dresdner H, Escobar C (1968))

Другим ограничивающим фактором в серии твердых растворов вольфрамита-шеелита является контраст в двух типов кристаллической структуры. Вольфрамит кристаллизуется в моноклинной сингонии и обычно образует таблитчатые кристаллы, класс симметрии призматический. L_2PC . Пространственная группа $P2/c$, $a = 4,78\text{Å}$; $b = 5,73\text{Å}$; $c = 4,98\text{Å}$. Отношение осей. $0,834 : 1 : 0,869$; $\beta = 90^\circ 26'$. Кристаллическая структура близка к структуре брукита, катионы металлов обеих позиций имеют шестерную координацию; они образуют в гексагональной плотнейшей упаковке (плоскость (100) цепочки реберно связанных октаэдров, вытянутые вдоль оси c и соединяющиеся через общие вершины. Двухвалентные металлы размещены послойно, чередуясь через один слой. Такие особенности структуры позволяют рассматривать минералы группы вольфрамита особняком от такого типичного вольфрамата, как шеелит, который имеет тетрагональную симметрию и часто образует как бипирамидальные кристаллы.

Для гюбнерита характерны призматические удлиненные кристаллы, ферберит вытянут вдоль [010] и уплощен по [100]. Главные простые формы: [100], [110], [102], [001], [010] и

[011]. Часто встречаются двойники по [100] и [023]. На вертикальных гранях кристаллов наблюдается продольная штриховка Спайность : совершенная по (010).

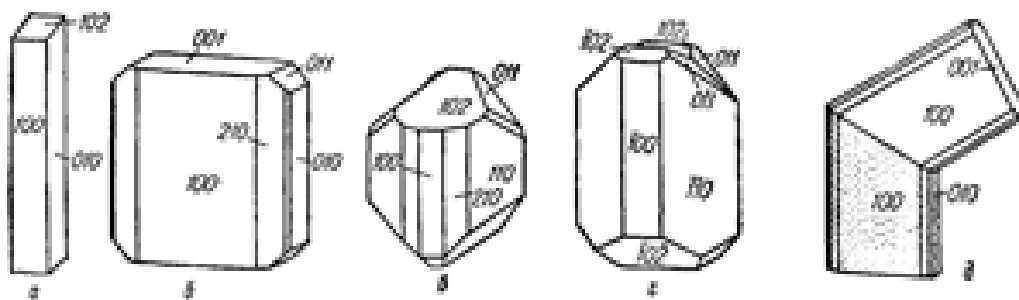


Рис. 3. Кристаллы (а, б, в) и двойники (г, д) вольфрамита

По магнитным свойствам вольфрамит относится к парамагнетикам, магнетизм которого обусловлен железом и марганцем. Вследствие близких магнитных характеристик у двухвалентных катионов железа и марганца их соотношение слабо влияет на изменение магнитной восприимчивости, хотя в целом ее величина выше у ферберитов, чем у гюбнеритов. (Петров С.В. 1999г)

Ферберит легко плавится, образуя перл, который при охлаждении имеет кристаллическую поверхность. Гюбнерит плавится менее легко. в кислотах вольфрамит разлагается при длительной обработке в горячей концентрированной серной или соляной кислотах, разлагается в царской водке с выделением окиси вольфрама. (www.catalogmineralov.ru).

2.2. Генетические типы месторождений вольфрама и вольфрамита

В целом, формирование отложения вольфрама связано с поздними стадиями высокоразвитых гранитных интрузий в орогенных поясах. Вольфрамом обогащается фракционной кристаллизацией в остаточных расплавах и впоследствии концентрируется в гидротермальные жилы. Отложения вольфрама, как правило, образуются за счет этих фундаментальных процессов, хотя существует несколько подразделений типов рудных месторождений (включая скарн, грейзен и гидротермальные жилы). (Таблица 2)

Распределение W в геосферах (г/т):

- примитивная мантия 0,016
- нижняя континентальная кора 0,7

- верхняя континентальная кора 2.

В породах содержания вольфрама, как и молибдена, очень низкие, и распределен он довольно равномерно, возрастая от основных пород к кислым (таблица 1). Его промышленные скопления связаны с гранитами - это гидротермальные кварцевые жилы (вольфрамит) и скарны (шеелит). Крупнейшие зарубежные месторождения вольфрамита и шеелита находятся в Китае, Бирме, США, Боливии и Португалии. У нас имеются значительные запасы W на Урале, Кавказе и в Забайкалье. Руды содержат, как правило, 1-2 % вольфрамита и проходят обогащение, затем концентрат спекают с избытком соды для получения растворимого соединения Na_2WO_4 , из которого выделяют оксид вольфрама. Оксиды и хлориды вольфрама переводят в металл восстановлением водородом. Технически чистый вольфрам плавится при 3410 °С, кипит при 6690 °С. Это температура поверхности Солнца, хотя как раз на Солнце, а также в морской воде вольфрам не был найден.

Таблица 1. Распространенность молибдена и вольфрама в породах

Породы	Mo, г/т	W, г/т
Ультраосновные	0,4	0,19
Основные	1,3	0,4
Средние	1,0	1,2
Кислые	1,5	2,2
Щелочные	1,1	1,3
Осадочные	2,6	1,8

Таблица 2. Главные формационно-генетические типы месторождений вольфрама

<u>Генетический тип</u>	<u>Формационный тип</u>	<u>Связь с тектоническими циклами и магматическими комплексами</u>	<u>Ведущие минералы и элементы</u>	<u>Морфологический тип</u>	<u>Среднее содержание WO₃ %</u>	<u>Масштабы месторождений</u>
Метаморфогенно-гидротермальный и гидротермальный	Золото-вольфрамовый	Ранние стадии эпигеосинклинального этапа, экзоконтактные зоны крупных plutонов сложного состава: диориты, гранодиориты, плагио-граниты, роговообманково-биотитовые, биотитовые и лейкократовые граниты, дайки основного и кислого состава.	Золото, шеелит, пирит, пирротин, халькопирит, галенит, сфалерит (Au, W, Ag, Cu, Pb, Zn)	Штокверковый	0,04 – 0,1	Мелкие
				Жильный	0,3 – 0,5	Мелкие
	Вольфрамовый		Жильный	0,3 – 0,5	Мелкие	
			Пластово- и линзообразный	0,3-0,4 до 0,7	Средние	
			Штокверковый	0,1 – 0,2	Средние, крупные	
Скарновый	Олово-вольфрамовый	Эпигеосинклинальный этап, приконтактные зоны гранодиорит-гранитных plutонов	Шеелит, касситерит, сульфиды железа, цинка, свинца, меди, пироксен, гранат (W, Sn, As, Zn, Pb, Cu, B)	Пласто- и линзообразный	0,3-0,8	Мелкие, крупные
	Полиметалло-вольфрамовый	Эпигеосинклинальный этап, над-интрузивные зоны плагиогранитных plutонов, штоки и дайки порфиоров основного и кислого состава	Шеелит, пирротин, арсенипирит, халькопирит, пироксен (W, Mo, Bi, Zn, Pb, Cu, F, S)	Пласто- и линзообразный	1,0-2,5	Средние, крупные
	Молибден-вольфрамовый	Эпи-платформенный этап, над-интрузивные зоны plutонов биотитовых и лейкократовых гранитов	Шеелит, молибдошеелит, молибденит, пироксен, амфибол (W, Mo, Cu, Pb, Zn, F)	Пласто- и линзообразный Штокверковый	0,15-0,5 0,25-0,3	Мелкие, крупные Средние

2.3. Формы переноса вольфрама

Наиболее вероятными формами миграции вольфрама являются растворенная недиссоциированная вольфрамовая кислота (H_2WO_4) и гидровольфрамат-ион (WHO_4^-), наблюдающиеся в гидротермальном процессе. В грейзеновом процессе, который характеризуется высокой концентрацией фтора в растворе, перенос вольфрама невозможен в виде комплексных фторо-вольфрамовых соединений (WF_6). Простые галоиды W не могут иметь значительного вноса значимости в его миграцию. Роль гетерополисоединений и иона WO_4^{2-} в переносе вольфрама в растворах незначительна.

По результатам многих исследователей выяснено, что характер отложения вольфрама не зависит от таких факторов как температура и соотношение железа и марганца в рудовмещающих породах. Определяющая роль в отложении вольфрама принадлежит химическому составу гидротермальных растворов. Одним из наиболее влияющих факторов является соотношение активностей различных анионов, а также режим кислотности-щелочности и окислительно-восстановительные условия среды рудообразования. (Иванова, 1972). Также При увеличении концентрации HF растворимость WO_3 возрастает. Выделяется три области с преобладанием разных форм переноса: $H_2WO_4(aq)$, $HWO_3F(aq)$ и $WF_6(aq)$.

2.4. Связь вольфрамитового оруденения с редкометальными гранитами на примере Забайкалья

Распределения вольфрама хорошо изучено в пределах массивов редкометальных гранитов Забайкалья. В основном, объектами изучения данного процесса являются массивы с низкой концентрацией Li и F, где вольфрам способен накапливаться в экстремальных количествах. Таким объектом является Спокойнински массив (основной объект нашей исследовательской работы), Саханайский, Долгуевский и др, в которых процесс накопления W рассматривается как постмагматический гидротермальный. (Иванова, 1978, Барабанов и др., 1996, Матвеева и др., 1999). Образование рассеянной вкрапленности вольфрамита в гранитах обычно связывается с процессом грейзенизации в “стандартных” (Таусон, 1977) гранитах или альбитизации и грейзенизации в Li-F гранитах.

В массивах Li-F гранитов (Орловский, Этыкинский, Тургинский) существенного накопления W не отмечается, однако для надкупольных зон этих массивов и, в особенности, для кварцевых жил во вмещающих породах характерно проявление вольфрамовой минерализации, вплоть до промышленных масштабов.

Например, в составе кукульбейского комплекса выделяются два типа гранитоидов, которые при близком петрогеохимическом составе биотитовых гранитов контрастно различаются направленностью кристаллизационной дифференциации, геохимической и металлогенической специализацией предельных дифференциатов – Li-F и “стандартный.” (Сырицо, 2018) В пределах изучаемого региона эти породы характеризуются пространственной разобщенностью в составе пород: Li-F тип (Орловский массив, Этыкинский) завершается образованием танталоносных литионит-амазонит-альбитовых гранитов, в то время как “стандартный” тип (Спокойнинский массив) на позднем этапе образует вольфрамоносные мусковитовые микроклин-альбитовые граниты и грейзены. В самом же центральном Хангилайском интрузиве эти типы гранитоидов совмещены и образуют месторождения промышленного масштаба.

Что касается «стандартных» типов гранитов, то в них для распределения вольфрама характерно резкое различие концентрации W в гранитах, различающихся по петрографическим особенностям и расположению в массиве. Наибольшее содержание вольфрама достигается здесь в мелкозернистых мусковит-альбитовых гранитах апикальной части массива (выше 2000 г/т), Но максимальная концентрация вольфрама достигается в дайковых телах и жилах. Такая разница в распределении W в породах одного массива может говорить о том, что определенную роль в концентрации вольфрама все же сыграл магматический этап (Сырицо, 2018).

Глава 3. Геологическая характеристика объектов исследования

Оценка характера вольфрамитового оруденения была изучена на примере массивов редкометальных гранитов. Главные объекты данного исследования - малые штоки-сателлиты Хангилайского интрузива, которые представляют собой случай совмещения рядом различных типов рудоносных редкометальных гранитов с промышленным оруденением: Орловский массив Li-F гранитов с Ta оруденением и Спокойнинский массив «стандартных» редкометальных гранитов с W оруденением. Хангилайский рудный узел расположен в центральной части Агинской подзоны Агинско-Борщевочной структурно-формационной зоны, которая находится в юго-западной части Монголо-Охотской герцинской складчатой области и входит в состав оловянно-вольфрамового металлогенического пояса Центрального и Восточного Забайкалья (Смирнов, 1944). Помимо двух указанных выше месторождений, руды которых сосредоточены непосредственно в гранитных массивах, мы рассматривали такие объекты как Увальное оловянно-вольфрамовое месторождение, в котором вольфрамит находится в виде крупных кристаллов в кварцевых жилах. Также в работе были проанализированы вольфрамиты из жильно-штокверкового проявления «Ферберитового» участка Орловского месторождения. В сравнение с вышеуказанными объектами были изучены вольфрамиты из Этыкинского и Тургинского массивов.

3.1. Спокойнинский массив

Главным объектом исследования в данной работе является Спокойнинское вольфрамовое месторождение. Вместе с Орловским эти месторождения относятся к Хангилайскому рудному узлу, и локализованы в 8-10 км друг от друга. На поверхности в виде трех разобщенных массивов обнажены главные купола единого более крупного плутона, залегающего по геофизическим данным на глубине 0,5-1,0 км. Площадь центрального Хангилайского массива 8 км², Спокойнинского 0,9 км², а Орловского 1,7 км². Их ореал составляет площадь 24x22 км. (рис.4) Вмещающие метаморфизованные породы верхнего протерозоя и триасса. вблизи массивов пронизаны дайками лампрофиров и кварцевых альбититов.

Спокойнинское месторождение локализовано в восточной части Хангилайского рудного поля в широтной Этыкинской редкометальной зоне (Гребенников) (рис .4), оно связано с одноименным куполовидным выступом гранитов верхнеюрского возраста и его характерной

чертой является концентрически зональное расположение метасоматически измененных гранитов. Выступ имеет на поверхности изометричную, слегка удлиненную в северо-западном направлении форму и занимает площадь около 600м². Его контакты со вмещающими породами под углами 20-40°. Западное крыло интрузива прорывают многочисленные тектонические нарушения, в результате образующие взброс.

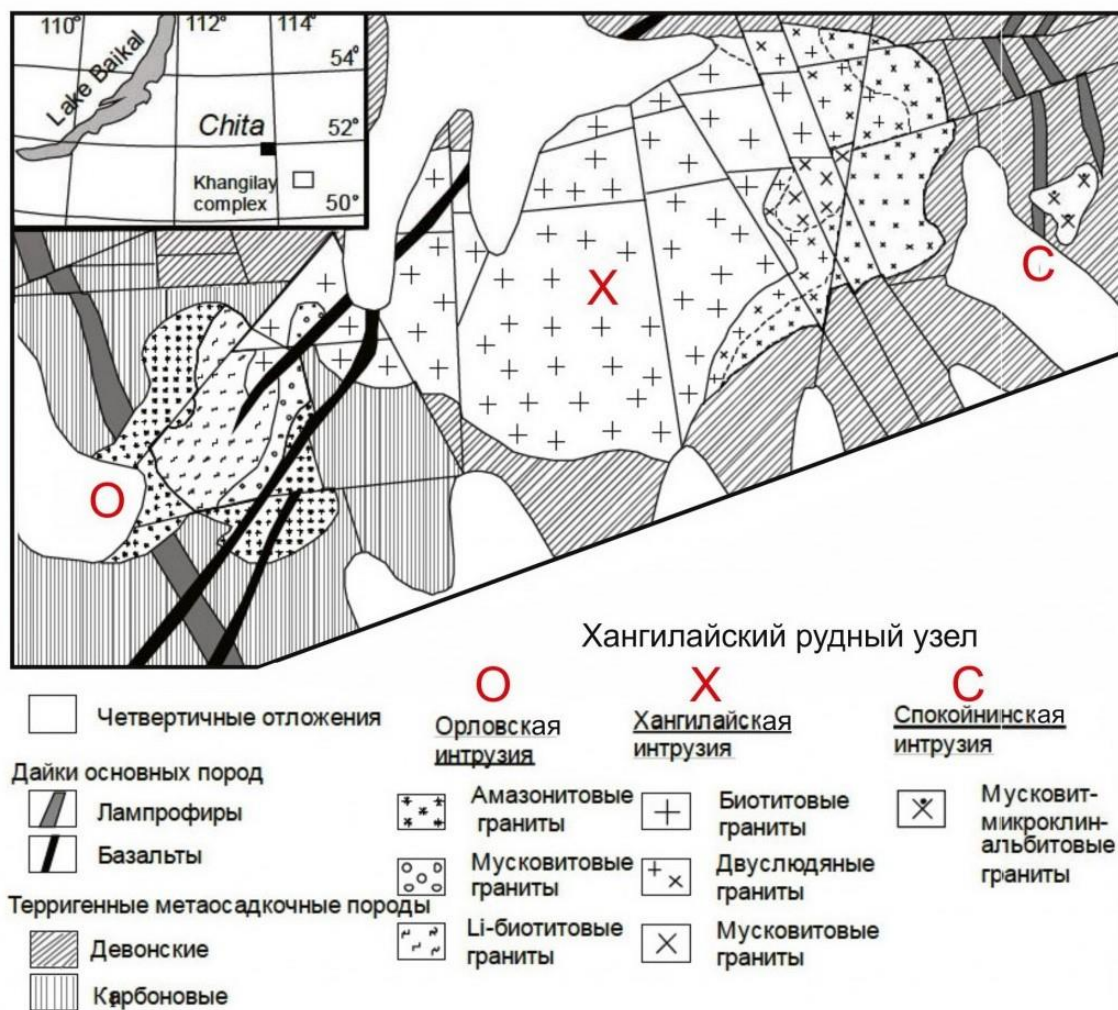


Рис. 4.Схема расположения интрузивов Хангилайского рудного узла (А.М.Гребенников)

На границе контакта присутствуют также многочисленные дайки гранитов, проникающими во вмещающие сланцы.

Спокойнинский купол имеет сложное внутреннее строение (рис. 5) , которое обусловлено тем, что он состоит из пород с различной степенью изменения, которые осложнены кварц-полевошпатовыми телами, жилами и прожилками. Основная часть верхней зоны массива сложена альбитизированными и грейзенизированными гранитами, содержащими послойные

тела с гнездами и линзами грейзенов. Ассиметричное строение купола определило то, что в его восточной и юго-восточной части грейзенизация развита максимально, в то время как в западной части массива, которое характеризуется более крутым падением кровли купола, распространены породы сравнительно слабо замещенные (здесь локализуются исходные граниты с низкими содержаниями вольфрама).

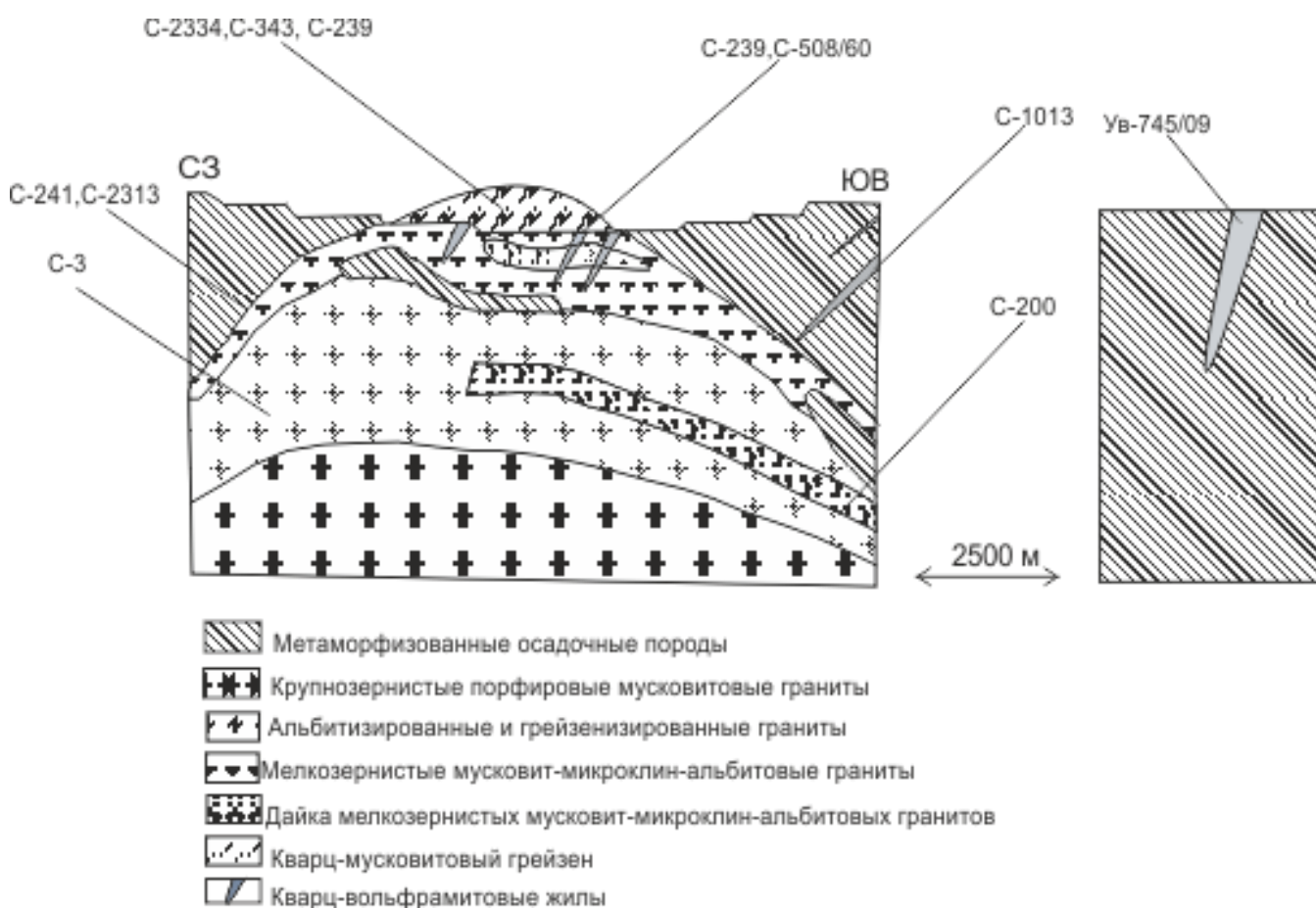


Рис.5 Геологический разрез Спокойнинского массива (Баданина и др., 2009) + м.Увальное с отображением мест отбора образцов.

С глубиной сильногрейзенизированные породы сменяются слабогрейзенизированными альбитизированными мелко- и среднезернистыми гранитами. Нижние горизонты массива

сложены крупнозернистыми гранитами с мусковитом. В пределах массива четко проявлена вертикальная метасоматическая зональность.

Постмагматические процессы в Спокойнинском гранитном куполе рассмотрены А.А.Беусом (1960), В.В.Дистлером (1967), Л.Ф.Сырицо (1967). По данным этих авторов, процесс метасоматического замещения происходил в условиях прогрессирующего увеличения кислотности растворов с образованием вертикальной зональности, характерной для процесса высокотемпературного выщелачивания.

Фациальная вертикальная зональность гранитоидов, слагающих Спокойнинский шток выглядит следующим образом:

- 1 Крупнозернистые плагиоклаз-микроклиновые, порфировидные мусковитовые граниты. Вольфрамит в этих породах образует изометричные кристаллы размером до 0,5 см.



Рис 6.Образец 252-86

- 2 Неравномернозернистые и среднезернистые плагиоклаз-микроклиновые граниты с яблочно-зеленой слюдой (фенгитом). Альбитизация и грейзенизация проявлены интенсивно. Вольфрамит присутствует в виде тонкой и крупной вкрапленности.
- 3 Средне- и мелкозернистые интенсивно альбитизированные и грейзенизированные микроклин-альбитовые граниты, переходящие в кварц-мусковитовые грейзены. Высокое содержание тонковкрапленного вольфрамита.



Рис 7. Образец С-239

- 4 Кварц-полевошпатовое тело (так называемая глубинная дайка), которое венчает окончание процесса дифференциации. На более глубоких горизонтах вольфрамовое оруденение постепенно убывает и исчезает.
- 5 Важным типом оруденения являются кварцевые жилы и прожилки с вольфрамитом. Они развиты как в пределах массива, так и в породах кровли, особенно на западном фланге месторождения. Всего известно 18 кварцевых жил длиной до 600 м.



Рис. 8.Обр С-508/6

Вольфрамовое оруденение связано с гранитами, которые интенсивно затронуты процессами грейзенизации и альбитизации и приурочено к апикальной части массива. Степень проявления метасоматических изменений непосредственно влияет на интенсивность содержания вольфрама (таб 3) Его максимальное содержание достигает непосредственно в зоне контакта, а по мере затухания грейзенизации оно снижается и затухает на глубине 140-160м. В грейзене вольфрамит тесно ассоциирует с кварцем и мусковитом.

Таблица 3. Зональное распределение вольфрама и редких элементов в метасоматически измененных гранитах, г/т, Спокойнинского Вольфрамитового месторождения (Гребенников, 1995)

Формационный тип	Nb	Ta	Be	Sn	W
Крупнозернистые мусковитовые граниты (по данным В.В.Дистлера)	50	40	74	40	310
Грейзенизированные и альбитизированные граниты	56	24	97.2	140-160	2220
Кварц-мусковитовые грейзены	90	40	120	140	1710

Для изучения контрастного развития процессов дифференциации и характера поведения в них вольфрама рассматривались оба интрузивных штока формирующиеся в рамках одного возрастного интервала и различающиеся по геохимической специализации (Орловский и Спокойнинский массивы). Так, характер распределения вольфрама в породах Орловского массиве Li-F гранитов с танталовым оруденением и Спокойнинском массиве «стандартных» гранитов с вольфрамовым оруденением свидетельствует о различных механизмах концентрации редких и рассеянных элементов. (Сырицо Л.Ф., 2010).

3.2. Орловский массив

Орловское месторождение расположено в западной части Хангилайского гранитного массива. Орловский массив представляет собой купол, который имеет почти горизонтальные контакты с вмещающими породами в апикальной части и полого погружающиеся контакты в южной и западной частях массива, на северном и восточном флангах контакты купола с вмещающими породами более крутые.

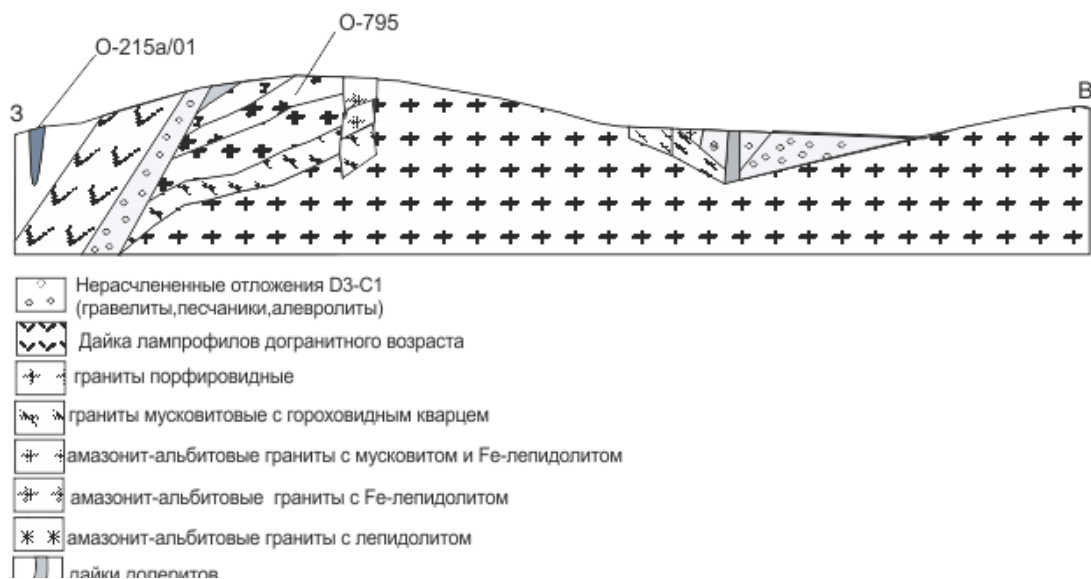


Рис.9 Геологический разрез Орловского массива (Баданина и др., 2006) с отображением мест отбора образцов

Данный массив имеет четкое зональное строение, обусловленное закономерным расположением в плане и вертикальном разрезе различных пород (от исходных биотитовых порфировидных гранитов до метасоматически измененных, обогащенных танталом (рис 9). По своим петрографическим особенностям на Орловском месторождении выделяются следующие разновидности гранитоидов:

- 1 Биотитовые порфировидные граниты
- 2 Двуслюдяные среднезернистые порфировидные граниты с отдельными кристаллами амазонита и колумбита
- 3 Порфиробластовые мусковит-микроклиновые и мусковит-альбитовые граниты с колумбитом
- 4 Среднезернистые амазонит-альбитовые граниты с мусковитом и неравномернозернистые амазонит-альбитовые граниты (переходная разновидность)
- 5 а.Амазонит-альбитовые граниты с лепидолитом
б. Амазонит-альбитовые граниты с лепидолитом и топазом
- 6 Лепидолит-альбитовые граниты с топазом и реликтами амазонита (наиболее богатая часть залежи)

- 7 Также имеются трещинные метасоматические образования, представленные альбититами и кварцевыми альбититами с вольфрамитом, бериллом и колумбит-танталитом.

Все выделенные на месторождении гранитоиды имеют между собой постепенные переходы и представляют собой фациальные разновидности (А.М.Гребенников, 1995). Биотитовые и двуслюдяные порфиroidные граниты занимают центральную, наиболее эродированную часть участка месторождения. По направлению от центра к контактам и от глубоких горизонтов к поверхности биотитовые и двуслюдяные граниты сменяются порфиробластовыми мусковит-микроклиновыми гранитами, на некоторых участках которых проявлена слабая амазонитизация.

Всего на месторождении выделяются три рудных участка, располагающихся в эндоконтактных частях интрузива. Первый, наиболее перспективный располагается в западной части, второй и третий соответственно в южной и восточной.

Метасоматические изменения в танталоносных гранитах происходят в условиях щелочной среды при преобладании калия над натрием, что способствует подвижности тантала, ниобия, олова и лития и выпадения их в условиях понижающейся щелочности растворов.

3.3.Объекты сравнения

Однако не весь массив характеризуется одинаковыми концентрациями вольфрама. На территории Орловского интрузива, в апикальной его части, происходит инверсия в распределении вольфрама между расплавом и породой и концентрация его в породе достигает промышленных значений. Это месторождение, так называемый «Ферберитовый» участок представляет собой серию кварцевых жил- штокверк и также отдельно рассматривался в данной работе.

Также помимо месторождений Хангилайского рудного узла для анализа содержаний редкоземельных элементов и микроэлементов были проанализированы вольфрамиты их Этыкинского и Тургинского месторождений. В анализе ISP-MS также были исследованы образцы из Букукинского, Белухинского и Шерловогорского месторождений. Для сравнения Забайкалья с другими районами были проанализированы вольфрамиты Калгутинского месторождения горного Алтая.

Этыкинский массив расположен в Газимуро-Аргунской структурно-формационной зоне, вмещающими породами для него являются песчано-сланцевые толщи. По данным Rb-Sr изотопии возраст этикинских альбит-амазонитовых гранитов в пределах точности определения такой же, как и орловских – $142,0 \pm 1,1$ млн. лет (Костицын, 2004). Характерной особенностью данного массива является развитие вдоль восточного контакта с вмещающими породами кварц-микроклиновой (амазонитовой) оторочки (Рис. 10).

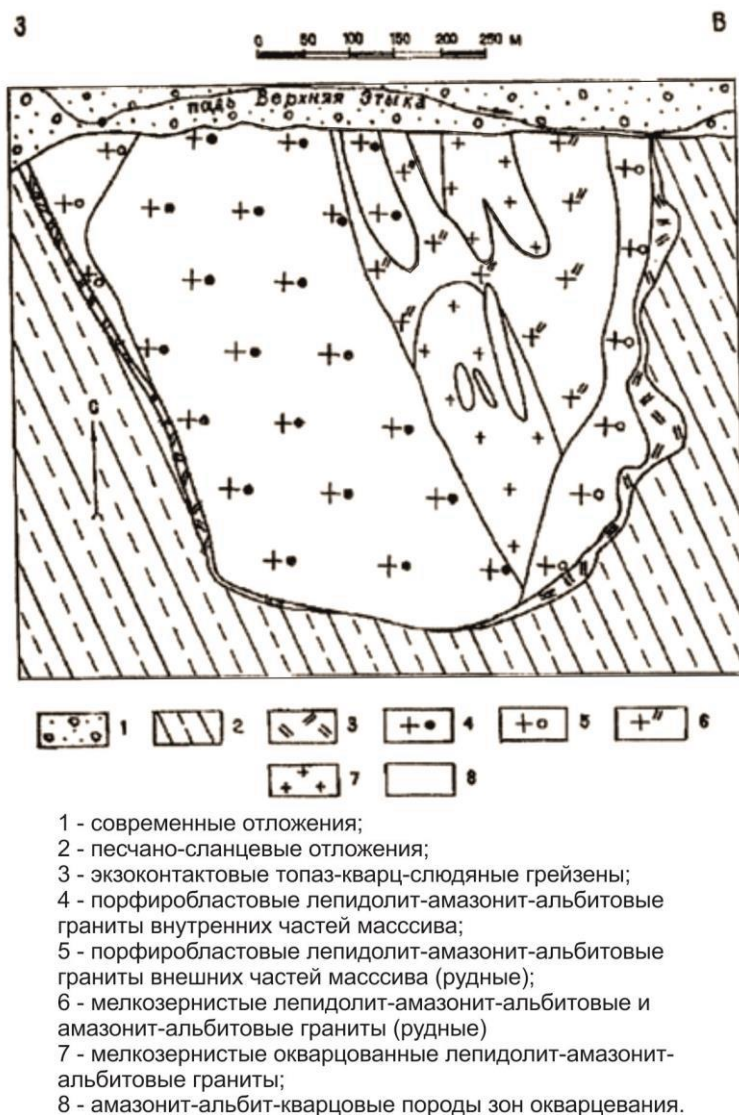
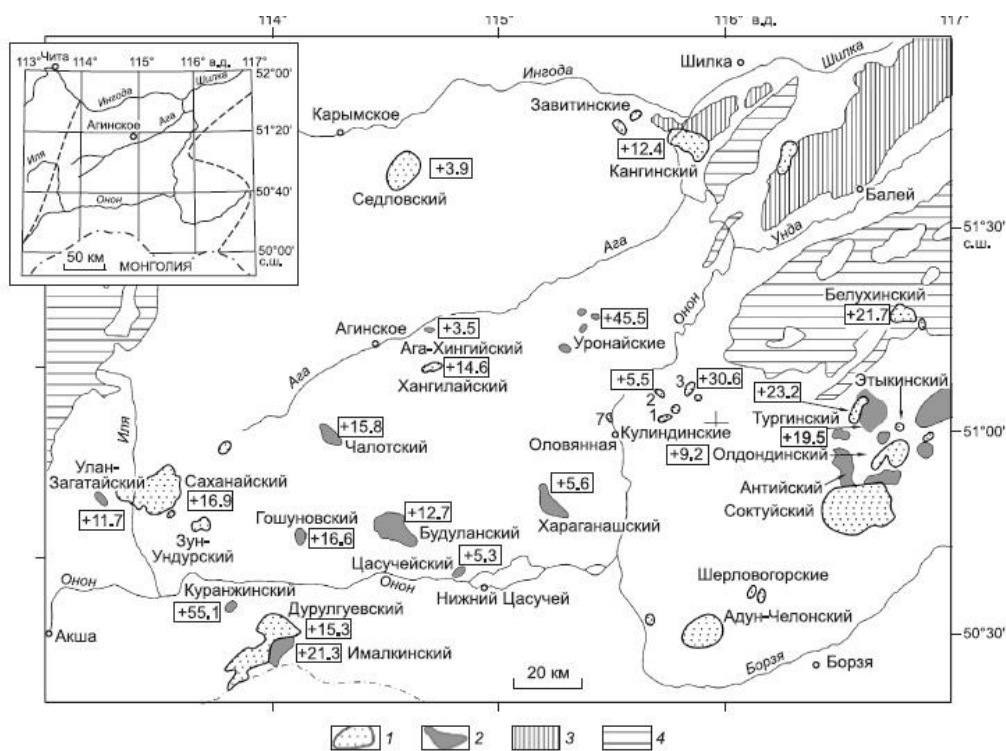


Рис. 10. Геологический разрез Этыкинского массива

Тургинский массив амазонитовых гранитов расположен в пределах Газимуро-Аргунской структурно-формационной зоны Восточного Забайкалья и входит в состав сложного интрузива, состоящего из двух пространственно совмещенных комплексов пород: шахтаминского

монцодиорит-гранодиорит-гранитового и кукульбейского гранит-лейкогранитового, возраст которых составляет 158 и 133 млн лет соответственно. (Сырицо, 2002)

Также в анализах участвовали образцы из месторождения Увальное.. Это месторождение представляет собой штокверковую зону кварцевых прожилков в дробленных сланцах. Оруденение развито в виде отдельных жил. Жилы сложены кварцем, и содержат такие минералы как вольфрамит, шеелит, касситерит, арсенопирит, пирит, халькопирит, а также мусковит, флюорит и апатит (Иванова, 1972). По морфологии и минералогии жилы схожи между собой и в целом характеризуются одностадийной минерализацией, представленной кварцем и вольфрамитом. Крупнокристаллический кварц в ряде случаев цементирует кристаллы вольфрамита, и иногда встречаются признаки структур их одновременной кристаллизации.



Массивы шахтаминского габбро-диорит-монзонит-гранодиоритового (J_2 — J_3) и кукульбейского (J_3) гранит-лейкогранитного рудоносного комплексов на территории Агинской тектонической зоны Восточного Забайкалья.

Рис. 11. Расположение изучаемых массивов

Приложение к рис.11

- 1 — массивы кукульбейского комплекса;
- 2 — массивы и группы массивов шахтаминского комплекса;
- 3 — массивы борщовочного гнейсогранит-гранитного комплекса (J_2 — J_3);
- 4 — массивы батолитовых гранодиорит-гранитных комплексов: кыринского (T — J_2) на западе и ундинского (P_2 — T) на востоке.

Глава 4. Описание образцов

Таблица 4. Характеристика исследуемых образцов

Образец	Характеристика	Объект исследования
Спокойнинский массив		
С-241, С-2313	м/з гранит	Вольфрамит
С-200	Глубинная дайка т/з пород в м/з гранитах	Вольфрамит, кварц
С-3, С-252/86	Грейзенизированный гранит	Вольфрамит, кварц
С-806/В	Qtz-KFsp жила в гранитах	Вольфрамит
С-1013	Qtz-KFsp пегматоид в зоне эндо-экзоконтакта	Вольфрамит
С-343, С-239	Qtz-Ms грейзен	Кварц
С-2334, С-239, С-508/60, С-252/86	Qtz-Wt жила в Qtz-Ms грейзене	Вольфрамит, кварц
О-215/01, С-2335/81, С-4242	Qtz-Wt жила во вмещающих породах, ороговикованные сланцы	Вольфрамит
С-849	Жила «Мать» в сланцах	Вольфрамит
С-1602, С-1602а	Крупнокристаллический гнездовой Wt в пегматоидном теле	Вольфрамит
С-1644	Сегрегационные Qtz-Wt стяжения в Qtz-Ms грейзене	Вольфрамит
Рудопроявление Увальное		
УВ-745/09	Кварцево-жильное рудопроявление Увальное, Qtz-Wt жила	Вольфрамит
Орловский массив Li-F гранитов		

OR-7	Рудный Та-Nb концентрат из амазонитовых гранитов	Вольфрамит
OR-2008-3-8	М/з дайка-апофиза «Большая» амазонитового гранита в метаморфизованных песчаниках надкупольной зоны массива	Вольфрамит
OR-2008-3-1, O-795, OR-2008-3-18, OR-2008-3-5	Qtz-Wt жила в метаморфизованных песчаниках в штокверке «ферберитовый участок»	Вольфрамит
O-762, O-215	Qtz-Wt прожилок в метаморфизованных песчаниках	Вольфрамит
Этыкинский массив Li-F амазонитовых гранитов		
Э-2335	Рудный Та-Nb концентрат	Вольфрамит
Тургинский массив Li-F амазонитовых гранитов		
Ту-819/09	Qtz-Wt жила в гранодиоритах Шахтаминского комплекса	Вольфрамит
Букукинское Qtz-Wt месторождение		
Бу	Qtz-Wt жилы	Вольфрамит
Белухинское Qtz-Wt месторождение		
Бе	Qtz-Wt жилы	Вольфрамит
Шерловая Гора		
ШГ	Кварц-топаз-ферберитовые грейзены и жилы	Вольфрамит
Калгутинское Qtz-Wt месторождение, Горный Алтай		
Клг	Qtz-Wt жилы	Вольфрамит

Глава 5. Изучения состава вольфрамита

5.1. Основной состав вольфрамита

Для анализа основного состава и изучения минералогических особенностей вольфрамита был использован метод поляризационной микроскопии в отраженном свете для плоскополированных образцов.

Было проанализировано 4 образца вольфрамита из Орловского Месторождения и 6 образцов вольфрамита из месторождения Спокойнинское. Анализы были проделаны на разных приборах.

Образцы под номерами О-795, О-7, О-2008-3, О-795, С-200, С-3 и С-1013 были проанализированы на приборе Микрозонд SX-100 (Cameca, Gennevilliers, Франция) с высоким разрешением (около к мкм) и элементным картированием твердых образцов с полированной поверхностью. Условия измерения были установлены следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ и ток 40 нА. Были проанализированы следующие элементы: Mg ($K\alpha$), Al ($K\alpha$), Si ($K\alpha$), Ca ($K\alpha$), Mn ($K\alpha$), Fe ($K\alpha$) и W ($L\alpha$). В качестве стандартов были использованы: Хромит для Mg, синтетический Y-Al-гранат для Al, родонит для Si и Mn, апатит для Ca, магнетит для Fe и металлический вольфрам для W.

Пределы обнаружения колеблется от 65 до 1300 ppm, в зависимости от выбранных линий и времени измерения элемента.

Для микрозондовых исследований монофракция вольфрамита была подготовлена в разном виде. Изучались как зерна вольфрамита размером до 100 микрон (Рис 12) так и крупные кристаллы вольфрамита, достигающие 4 см, из которых были изготовлены аншлифы. (Рис 13)

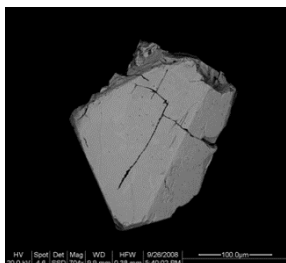


Рис. 12. Кристалл вольфрамита размером до 100 мкм

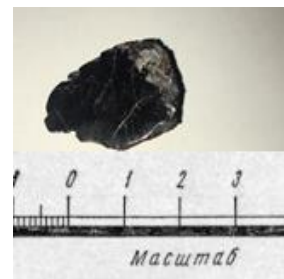


Рис 13. Кристалл вольфрамита (аншлиф)

	Si	Ti	Fe	Mn	W	Ta	Nb	Sn	Zr	Sc	Σ
92_OR2008-1_BSE14	1,29	0,00	9,40	66,86	21,73	0,23	1,50	0,04	0,23	0,00	100,00
93_OR2008-1_BSE14	1,11	0,28	6,46	70,60	22,37	0,07	0,26	0,00	0,24	0,00	100,00
94_OR2008-1_BSE14	0,71	0,00	9,94	67,14	22,41	0,07	0,21	0,00	0,23	0,00	100,00
96_OR2008-1_BSE14	0,96	0,31	6,68	70,47	22,33	0,07	0,14	0,00	0,31	0,00	100,00
97_OR2008-1_BSE14	1,00	0,21	6,63	70,64	22,29	0,06	0,13	0,00	0,25	0,00	100,00
98_OR2008-1_BSE14	1,06	0,31	6,68	70,51	22,41	0,07	0,18	0,00	0,15	0,00	100,00

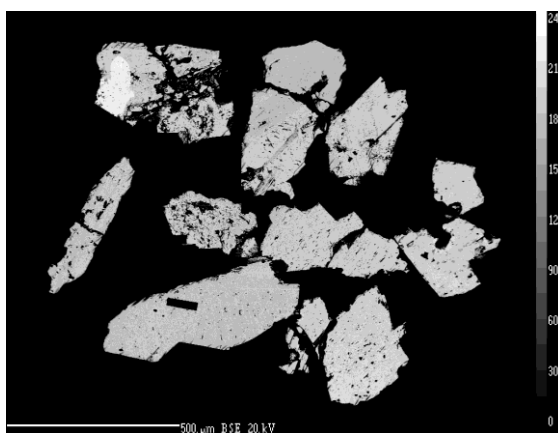


Рис. 14. BSE фото вольфрамитов обр. С-200

	Si	Ti	Fe	Mn	W	Ta	Nb	Sn	Zr	Sc	Σ
99_OR2008-1_BSE16	0,42	0,00	20,50	56,00	22,24	0,13	0,41	0,03	0,26	0,00	100,00
100_OR2008-1_BSE16	0,00	0,00	12,86	64,14	22,16	0,13	0,42	0,03	0,27	0,00	100,00
101_OR2008-1_BSE16	0,00	0,00	18,95	57,89	22,47	0,12	0,31	0,00	0,26	0,00	100,00
102_OR2008-1_BSE16	0,00	0,00	32,70	44,27	22,45	0,07	0,29	0,00	0,21	0,00	100,00
103_OR2008-1_BSE16	0,47	0,00	19,84	56,65	22,18	0,13	0,43	0,03	0,26	0,00	100,00
104_OR2008-1_BSE16	0,00	0,00	19,51	57,14	22,60	0,11	0,36	0,00	0,27	0,00	100,00

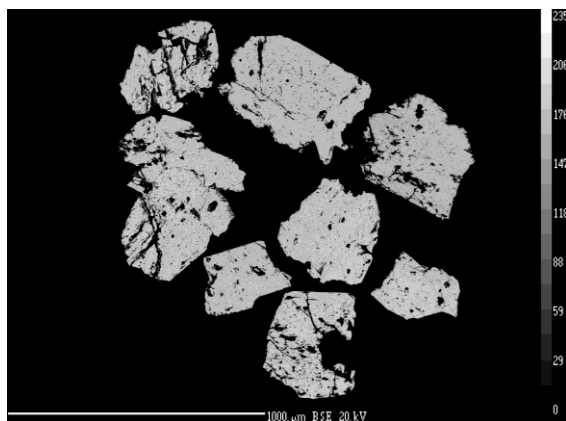


Рис. 15. BSE фото вольфрамитов обр. С-3

C-1013

кварцевые жилы

	Si	Ti	Fe	Mn	W	Ta	Nb	Sn	Zr	Sc	Σ
105_OR2008-1_BSE17	1,13	0,00	36,16	39,72	22,05	0,09	0,64	0,00	0,21	1,13	100,00
106_OR2008-1_BSE17	1,16	0,00	35,49	39,93	21,68	0,25	1,18	0,06	0,27	1,16	100,00
107_OR2008-1_BSE17	1,00	0,00	34,15	41,53	21,69	0,16	1,16	0,05	0,27	1,00	100,00
108_OR2008-1_BSE17	0,75	0,00	17,24	58,77	22,17	0,16	0,60	0,00	0,33	0,75	100,00
109_OR2008-1_BSE17	1,05	0,00	37,15	38,28	21,53	0,24	1,40	0,13	0,23	1,05	100,00

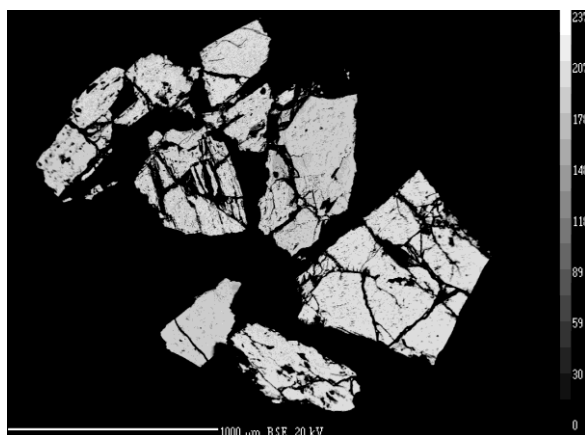


Рис. 16. BSE фото вольфрамитов обр. С-1013

Орловское

OR7

Амазонитовые
граниты

	Si	Ti	Fe	Mn	W	Ta	Nb	Sn	Zr	Sc	Σ
26_OR7_BSE5a	0,00	0,00	57,54	18,95	21,84	0,19	1,28	0,00	0,20	0,00	100,00
27_OR7_BSE5a	0,48	0,00	56,06	19,53	20,91	0,83	1,82	0,11	0,27	0,00	100,00
28_OR7_BSE5a	0,00	0,00	40,32	36,02	21,53	0,70	0,96	0,16	0,30	0,00	100,00
29_OR7_BSE5a2	0,00	0,00	37,93	38,58	22,03	0,27	0,81	0,09	0,28	0,00	100,00
30_OR7_BSE5a2	0,49	0,00	25,14	51,25	22,05	0,23	0,56	0,06	0,20	0,00	100,00
31_OR7_BSE5a2	0,00	0,00	24,25	50,83	21,06	0,78	2,63	0,15	0,30	0,00	100,00
32_OR7_BSE5a3	0,00	0,00	32,09	44,31	21,80	0,45	0,94	0,09	0,32	0,00	100,00

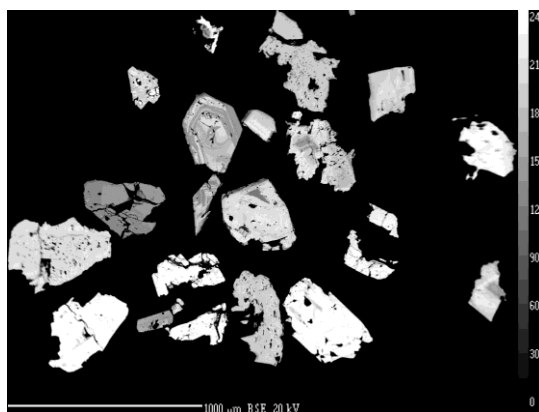


Рис. 17 BSE фото вольфрамитов обр. О-7

OR-2008-3

Ферберитовый участок

	Si	Ti	Fe	Mn	W	Ta	Nb	Sn	Zr	Sc	Σ
7_OR2008-3_BSE1b	0,00	0,00	3,82	72,91	21,94	0,28	0,63	0,06	0,36	0,00	100,00
8_OR2008-3_BSE1b	0,57	0,00	8,97	66,70	20,83	0,78	1,55	0,29	0,31	0,00	100,00
9_OR2008-3_BSE1a	0,00	0,00	3,22	73,34	21,53	0,50	0,90	0,19	0,31	0,00	100,00
10_OR2008-3_BSE1a	0,00	0,00	3,07	73,74	21,89	0,32	0,63	0,09	0,27	0,00	100,00

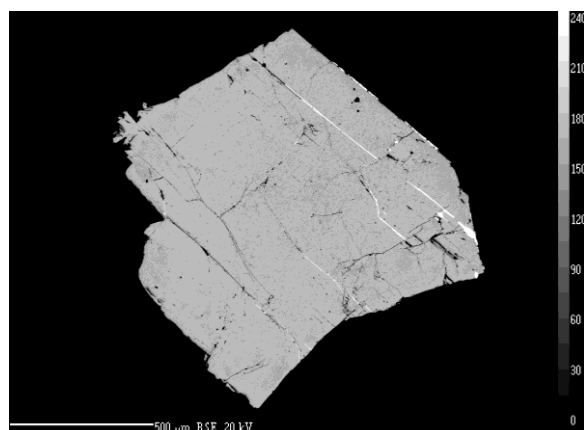


Рис. 18 BSE фото вольфрамитa обр. O-2008-3

O-795

Кварцевая жила в сланцах

	Si	Ti	Fe	Mn	W	Ta	Nb	Sn	Zr	Sc	Σ
110_OR2008-1_BSE18a	1,16	0,00	56,35	19,22	21,84	0,14	0,99	0,00	0,31	0,00	100,00
111_OR2008-1_BSE18a	1,19	0,00	56,71	18,49	21,22	0,35	1,81	0,00	0,24	0,00	100,00
112_OR2008-1_BSE18a	0,86	0,00	57,62	17,74	21,01	0,48	1,95	0,04	0,30	0,00	100,00
113_OR2008-1_BSE18a	0,98	0,00	54,48	21,25	21,41	0,34	1,27	0,00	0,26	0,00	100,00
114_OR2008-1_BSE18b	0,93	0,00	57,17	18,93	22,02	0,11	0,63	0,00	0,21	0,00	100,00
115_OR2008-1_BSE18b	0,79	0,00	57,21	19,24	21,68	0,14	0,68	0,00	0,26	0,00	100,00

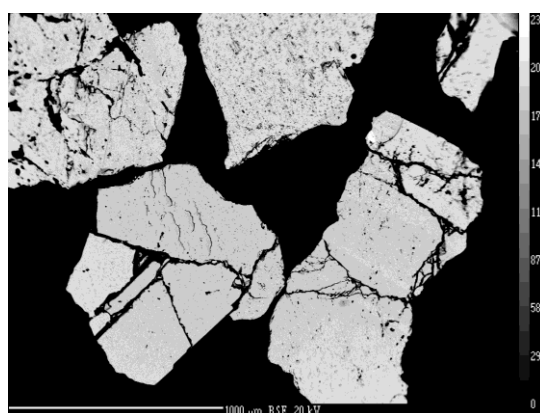


Рис. 19 BSE фото вольфрамитa обр. O-795

Образцы С-849/1, С-849/4, С-849/5 были проанализированы на электронном микроскопе в режимах BSE (сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N, *Ресурсный центр СПбГУ «Геомодель», инженеры Власенко Н. и Шиловских В.*). Разрешение 3.0 nm при 30kV, 10nm при 3kV; увеличение от 5 до 300000 крат, ускоряющее напряжение от 0,3 до 30 kV; максимальный диаметр образца – 200 мм; диапазон вакуума 6-270 Pa; Перед измерением анализы были напылены углеродом для увеличения их электропроводности.

Были проанализированы следующие элементы:

O, F, Na, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Zr, Nb, Sn, Sb, Ta, W, Pb, Bi

В результате анализов были получены следующие результаты, высчитаны формулы и построены диаграммы:

Вольфрамит (гюбнерит)

Таблица 5. Данные анализа состава вольфрамита

Название спектра	Спектр 57	Спектр 58	Спектр 59	Спектр 63	Спектр 65	Спектр 69	Спектр 70	Спектр 72	Спектр 73	Спектр 81	Спектр 89	Спектр 95	Спектр 99
MnO	23	23,36	23,18	23,34	23,35	3,08	3,17	3,12	4,5	2,85	3,18	3,15	3,23
FeO	3,8	3,34	3,48	3,65	3,2	22,49	22,55	23,26	21,06	21,99	22,51	22,09	22,91
WO ₃	72,62	73,3	73,34	73,01	73,46	74,43	73,5	73,62	74,44	74,59	73,24	73,32	72,98
Nb ₂ O ₅	0,58						0,78			0,57	1,08	1,44	0,88
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Формулы:

Спектр 57- (Mn_{0,98}Fe_{0,16})(W_{0,94}Nb_{0,01})O₄
 Спектр 58- (Mn_{0,99}Fe_{0,14})W_{0,95}O₄
 Спектр 59- (Mn_{0,99}Fe_{0,15})W_{0,96}O₄
 Спектр 63- (Mn_{0,98}Fe_{0,16})W_{0,95}O₄
 Спектр 65- (Mn_{0,99}Fe_{0,13})W_{0,96}O₄
 Спектр 69- (Mn_{0,13}Fe_{0,95})W_{0,99}O₄
 Спектр 70- (Mn_{0,13}Fe_{0,95}(W_{0,96} Nb_{0,02})O₄
 Спектр 72- (Mn_{0,13}Fe_{0,98})W_{0,96}O₄
 Спектр 73- (Mn_{0,19}Fe_{0,89})W_{0,97}O₄
 Спектр 81- (Mn_{0,12}Fe_{0,93})(W_{0,97}Nb_{0,01})O₄
 Спектр 89- (Mn_{0,14}Fe_{0,94})(W_{0,95}Nb_{0,02})O₄
 Спектр 95- (Mn_{0,13}Fe_{0,93})(W_{0,95}Nb_{0,03})O₄
 Спектр 99- (Mn_{0,14}Fe_{0,96})(W_{0,95}Nb_{0,02})O₄

Вольфрамооксиолит

Таблица 6 Данные анализа состава вольфрамооксиолита(продолжение на стр 34)

	Спектр 14	Спектр 15	Спектр16	Спектр 17	Спектр 18	Спектр 19	Спектр 20	Спектр 21	Спектр 23	Спектр 24	Спектр 25	Спектр 26	Спектр 27	Спектр 30	Спектр 31
MnO	13,92	14,92	13,47	13,2	14,62	12,75	9,56	14,55	14,13	13,08	14,26	14,55	13,74	12,09	2,94
FeO	6,07	8,18	6,86	6,86	5,78	8,33	10,2	6,22	4,93	6,52	4,44	4,81	4,59	8,58	3,7
Nb2O5	49,91	39,14	57,51	57,51	40,17	57,06	59,32	46,57	51,46	58,94	41,58	46,82	41,97	46,12	15,41
Ta2O5	20,5	7,32	10,22	13,31	18,42	10,01	11,35	11,72	19,89	12,36	30,81	25,24	31,49	10,29	5,41
WO3	5,27	27,24	10,71	6,19	18,56	8,07	6,03	17,87	6,16	4,51	6,7	6,52	5,82	15,68	5,7
Sc2O3	0,65	0	0,33	0	0,31	0,41	0,49	0,44	0,61	1,06				1,36	
TiO2	1,71	0,79	1,59	1,16	0,71	1,34	1,32	1,03	1,41	2,09	0,8	0,84	0,94	3,35	1,59
SnO	1,97	2,1	1,7	1,76	1,44	2,03	1,72	1,6	1,41	1,45	1,4	1,23	1,45	2,53	65,25
K2O		0,32													
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

	Спектр 32	Спектр 33	Спектр 34	Спектр 35	Спектр 36	Спектр 37	Спектр 38	Спектр 39	Спектр 40	Спектр 41	Спектр 47	Спектр 48	Спектр 51
MnO	2,78	11,82	10,27	0,76	0,4	4,01	2,87	4,21	10,91	7,83	3,66	2,76	10,1
FeO	15,78	8,34	11,17	16,16	14,87	16,7	14,95	14,46	8,81	12,03	14,39	15,81	9,65
Nb2O5	46,46	54,69	37,61	55,38	45,6	39,95	50,87	47,51	53,11	42,17	11,29	46,17	49,59
Ta2O5	10,15	9,19	6,19	11,24	19,58	6,51	12,5	14,34	9,12	8,12		9,43	9,16
WO3	15,69	10,06	28,86	4,59	5,73	25,83	9,19	11,2	11,55	22,34	43,62	15,25	13,63
Sc2O3	2,13	0,93	1,26	2,8	3,26	1,34	2,26	2,18	0,92	1,5	0,63	2,55	1,1
TiO2	2,49	2,88	1,87	6,05	7,19	2,07	2,89	2,8	2,82	2,32	0,99	2,51	2,85
SnO	4,52	2,09	2,77	2,7	2,89	3,59	4,47	3,11	2,75	3,7	25,41	5,27	3,92
K2O				0,32	0,49			0,18				0,25	
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

В результате расчета формул способом расчета по кислороду (Булах,1964), на основе результатов анализа электронной микроскопии были рассчитаны формулы вольфрамоксиолита:

Пример рассчитанной формулы:



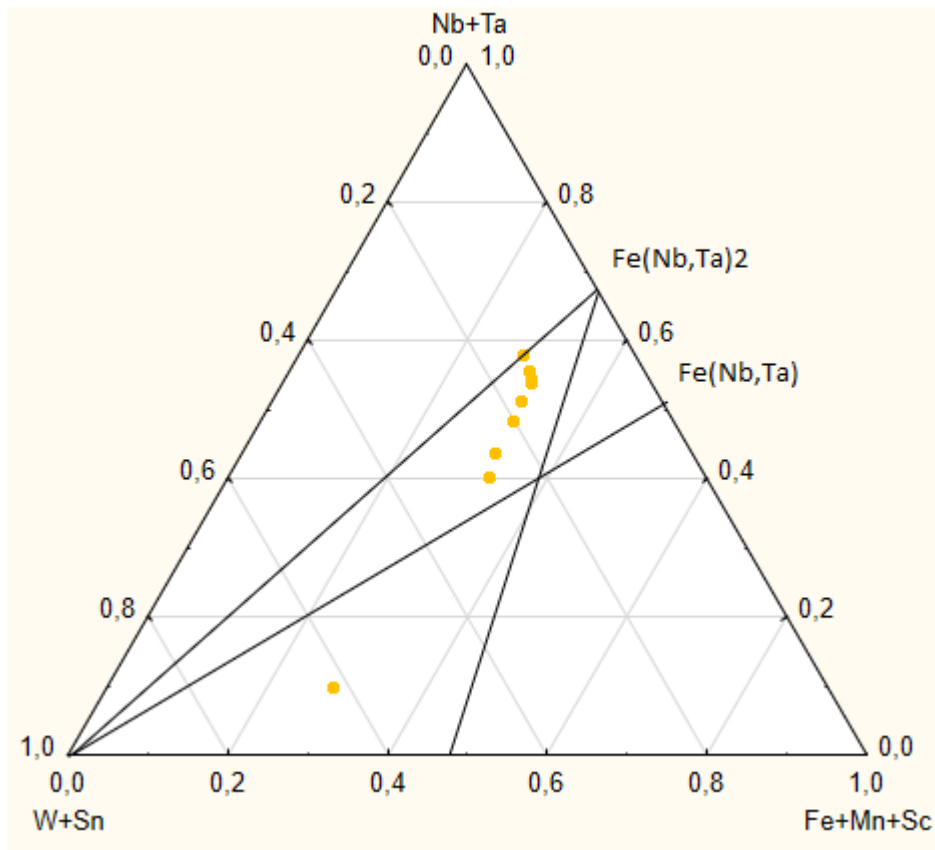


Рис.20. Вольфрамоксиолит на диаграмме сравнения состава вольфрамита в сравнении с составом ниобиевого вольфрама (диаграмма из статьи Алексева В.И)

Вольфрамоксиолит- $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Nb})(\text{Nb}, \text{W}, \text{Ta})\text{O}_4$ в настоящее время дискредитирован ММА и рассматривается как разновидность иксиолита, содержащая около 0,3 атома вольфрама на формульную единицу минерала. Результаты изучения его структуры (Wang Su et al., 1988) позволили отнести его к минералам с катионами среднего размера в структуре с цепочками октаэдров (Strunz, Nickel, 2001). Наиболее близок он к фербериту, квитианлингиту, корагоиту и прежде всего иксиолиту. Практически все исследователи отмечают вполне индивидуальный характер этого минерала, но при этом фиксируют внимание на его нестехиометрии и постоянном присутствии в составе фазовых неоднородностей, свидетельствующих о его метастабильном характере и склонности к преобразованиям- распаду и перекристаллизации. (Алексеев, 2010)

В нашем образце были обнаружены кристаллы вольфрамоксиолита с заостренными и тупыми окончаниями, по форме изометричные и несколько вытянутые. Длина кристаллов 10-45 мкм, поперечный размер 5-20 мкм. Минерал имеет склонность к образованию вростков, иногда образует сложные параллельные фазовые неоднородности.

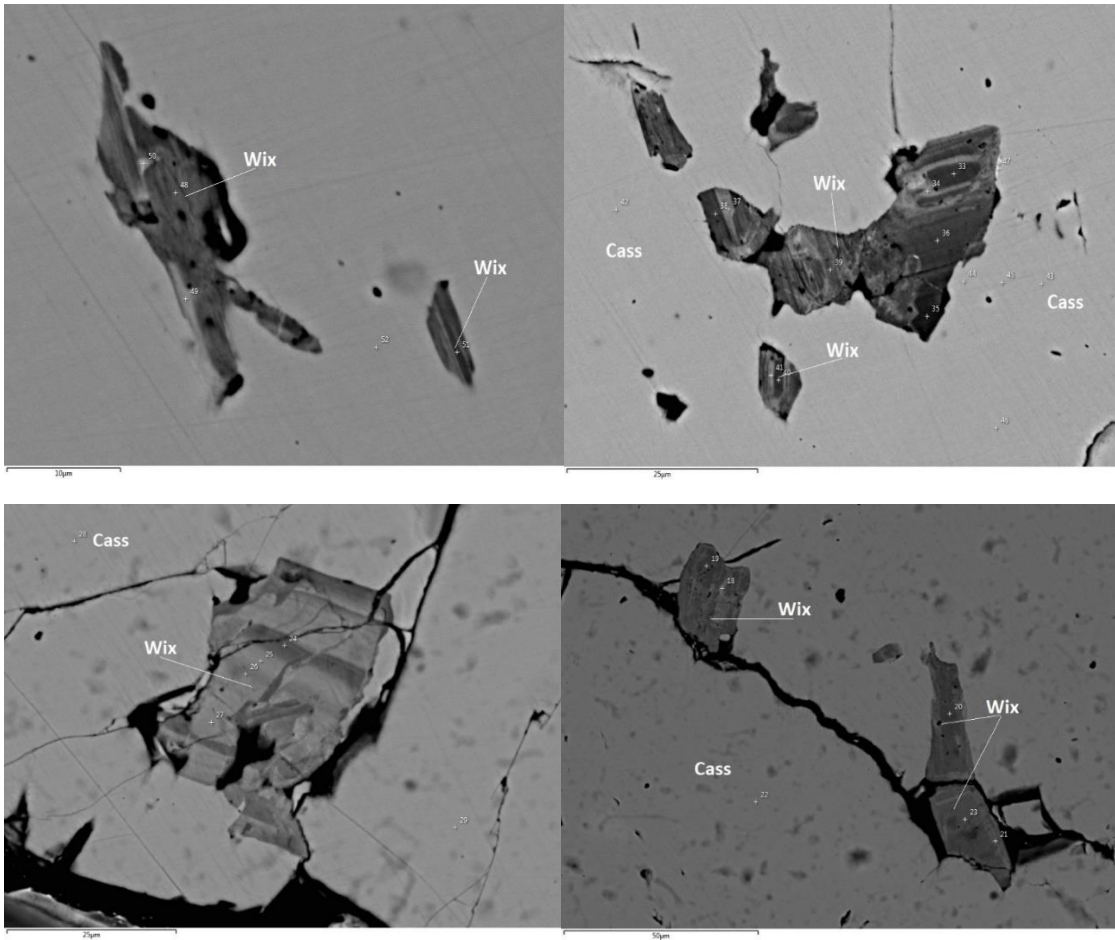


Рис.21 Вольфрамоксиолит в касситерите в образце С-849/1

Распад твердого раствора свидетельствует о его ранней высокотемпературной кристаллизации. Разные участки в кристалле обусловлены колебаниями химического состава, прежде всего по значению Nb и W. Это изменение в основном имеет параллельное кристаллу распространение.

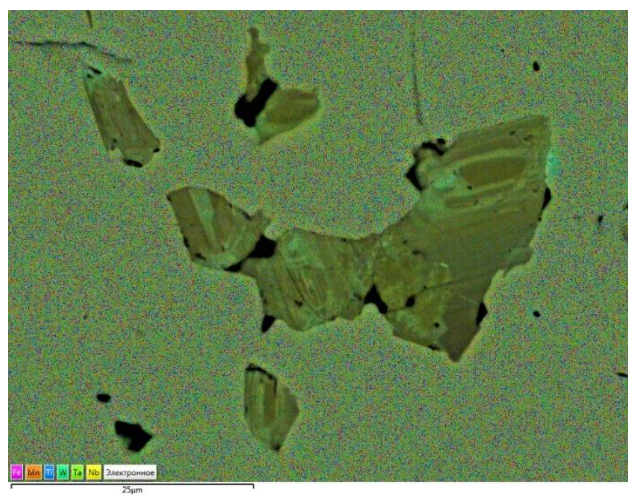


Рис.22 Карта распределения элементов (Fe, Mn, Ti, W, Ta, Nb) в вольфрамоксиолите

Минералом, в котором были найдены кристаллы вольфрамооксиолита оказался касситерит (Таблица 7,рис 21)

Таблица 7.Анализ состава касситерита

Название спектра	Спектр 22	Спектр 28	Спектр 29	Спектр 42	Спектр 43	Спектр 44	Спектр 45	Спектр 46
FeO		0,7						
Nb2O5		0,77	0,76					
SnO	100	98,54	99,24	100	100	100	100	100
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100

В вольфрамите образцов С-849/5 и С-849/4 были идентифицированы следующие минералы :
Лёллингит- $FeAs_2$ (Таблица 8,рис 23) ,

Чиллагит- ($Pb[(Mo,W)O_4]$) (Таблица 9,Рис 24)

и Карминит -($PbFe_2(AsO_4)_2(OH)_2$) (Таблица 10, Рис 25)

Таблица 8.Анализ состава лёллингита

Название спектра	Спектр 75	Спектр 76	Спектр 77	Спектр 103
FeO	40,91	41,12	40,8	41,3
As2O3	57,84	57,71	57,54	57,28
WO3	1,25	1,17	1,65	1,42
Сумма	100	100	100	100

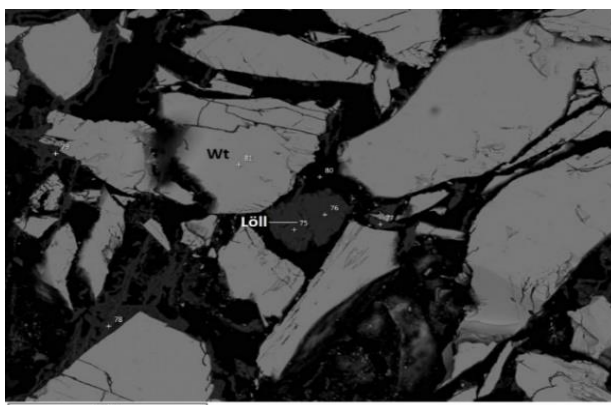


Рис.23 Кристаллы лёллингита и вольфрамита

Таблица 9. Анализ состава чиллагита

Название спектра	Спектр 53	Спектр 54	Спектр 55	Спектр 56
MnO	0,6	0,62		1
As ₂ O ₃			1,17	
WO ₃	49,27	49,22	48,62	49,16
PbO	50,13	50,16	50,22	49,84
Сумма	100	100	100	100

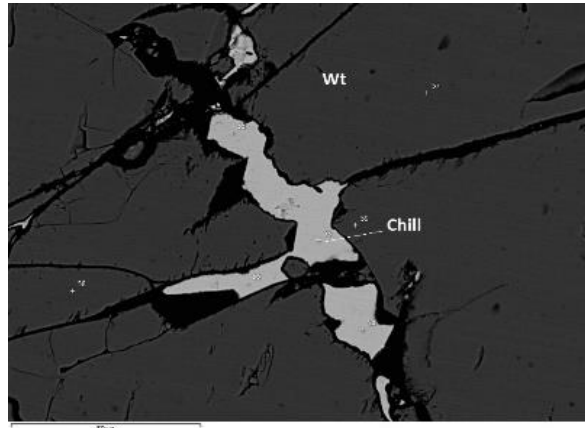


Рис. 24. Кристаллы чиллагита и вольфрамита

Таблица 10 Анализ состава карминита

Название спектра	Спектр 93	Спектр 94
FeO	31	30,53
As ₂ O ₃	26,91	27,23
SbO	1,62	1,47
WO ₃	3,17	3,05
PbO	37,29	37,72
Сумма	100	100

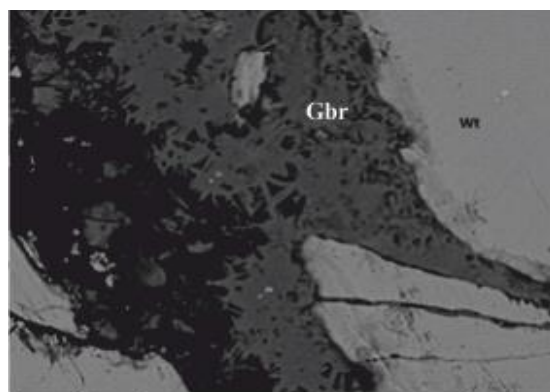


Рис. 25. Кристаллы карминита и вольфрамита

5.2. Примесный состав вольфрамита

Примесный состав вольфрамита был проанализирован с помощью метода лазерной абляции масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS).

Анализы LA-ICP-MS были выполнены на приборе ELEMENT-XR (Драйайх, Германия) с высоким разрешением масс-спектрометра с индуктивно-связанной, соединенным с системой лазерной абляции UP193-FX (ESI New Wave Research, Хантингдон, Великобритания) с ATLEX-300-SI (эксимерный лазер) (ATL Lasertechnik, Wermelskirchen, Germany).

В каждой точке отбора проб восемь проходов линий 50×130 мкм с частотой 10 Гц со скоростью 5 мкм / с. Энергия лазера установлена на уровне 65% от 4 мДж для абляции вольфрамита и 80% от 4 мДж для удаления эталонного материала, NIST 610. Перед каждым анализом выполняется предварительное сканирование для удаления любых загрязнений с поверхности образца (один проход, 75×155 мкм, 10 Гц, 15 мкм / с). Время промывки после каждого процесса абляции занимает 80 с. Абляция линейного сканирования предпочтительнее точечной абляции, потому что в результате его возможны более низкие пределы обнаружения и более постоянный отклик сигнала при более высоких уровнях интенсивности. Данные регистрации масс-спектрометра занимает 358 с. В течение первых 140 с путь лазерного луча блокируется затвором для анализа фонового сигнала. Масс-спектрометр выполняет 25 проходов на весь диапазон масс в низком (LR) и среднем (MR) разрешении и постоянно переключается между этими двумя разрешениями с задержкой переключения 1 с. Были проанализированы следующие изотопы: ^{69}Ga , ^{75}As , ^{89}Y , ^{95}Mo , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu , ^{177}Hf , ^{201}Hg , ^{204}Pb , ^{205}Tl , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{209}Bi и ^{238}U в низком разрешении и ^{12}C , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{32}S , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{181}Ta , ^{182}W и ^{232}Th в среднем разрешении. Для всех элементов используются как вторичный электронный умножитель (SEM), так и детектор Фарадея.

Поскольку матричных минеральных стандартов с сертифицированными концентрациями элементов нет для вольфрамита, была применена внешняя калибровка с использованием нематричного сопоставленного эталонного материала с внутренней стандартизацией. В качестве справочного материала было использовано стекло NIST SRM 610 (Национальный институт стандартов и технологий, США), для которого проанализированы и сертифицированы многочисленные концентрации элементов в диапазоне 500 ppm

(Pearce,1997). Стекла NIST часто используются как калибровочные материалы для микроаналитических измерений микроэлементов, потому что концентрации все микроэлементы достаточно высоки для точной первичной калибровки (Perkins,1997).

Эталонный материал NIST SRM 610 измерялся многократно с повторяющейся последовательностью. Вольфрам был использован в качестве внутреннего стандарта. Концентрация вольфрама в образцах рассчитывалась по известная стехиометрия вольфрамита ($Fe_{0,5}Mn_{0,5}WO_4$) (60,63 мас. % W). Из-за небольшой разницы в атомная масса между Fe и Mn, только может возникнуть небольшая погрешность, если для вычисления концентраций будут с использованием этой стехиометрии используются другие члены ряда .

Концентрации для каждого элемента рассчитывается с использованием уравнения, данного Longerich et al. (Longerich,1996), также применяется коррекция абляционного выхода с использованием внутренней стандартизации для исправления различий в массе различных аблированных материалов (Liu,2008). Эта процедура доказала, что обеспечивает приемлемый анализ для многих элементов во многих матрицах выборок.

Пределы обнаружения рассчитываются для каждого элемента на основе трех стандартных отклонений измерения фона (Heinrich,2003).

Сокращение данных осуществлялось с помощью программного обеспечения, которое было реализовано с помощью JAVA с использованием библиотеки JFreeChart, математических вычислений и POI (Gäbler,2011).

Сигналы от фона и образца различаются по времени, поэтому выбранные интервалы интегрируются для идентификации выборочных сигналов. «Чистая» интенсивность рассчитывается путем вычитания интенсивности фона из полной интенсивности сигнала. Медианные значения сигналов с временным разрешением используются для уменьшения «эффекта самородка». Более высокие по интенсивности сигналы, которые вызваны минеральными включениями, были выявлены путем изучения сигналов с разрешением по времени (эти измерения были отброшены).

С помощью данного анализа было проанализовано 158 образцов из разных месторождений.

Из этих месторождений были отобраны анализы образцов из месторождений Спокойнинское (18 анализов), Орловское (4 анализа), Увальное (3 анализа), Этыка (3 анализа) и Турга (4 анализа).

На основе данного анализа были проанализированы содержания редких элементов (Hf, In, Sn, Y, Nb, Mg, Zn, Ti, Sc, Zr, Ta, Mo, Co, V, U, Pb, As, Al, Ca, Ba, Sr, Bi, Sb) и были построены спайдер-диаграммы распределения редких элементов в массиве Спокойнинский (рис 26) и месторождении Увальное, в Этыкинском, Орловском, Тургинском массивах. (рис 27)

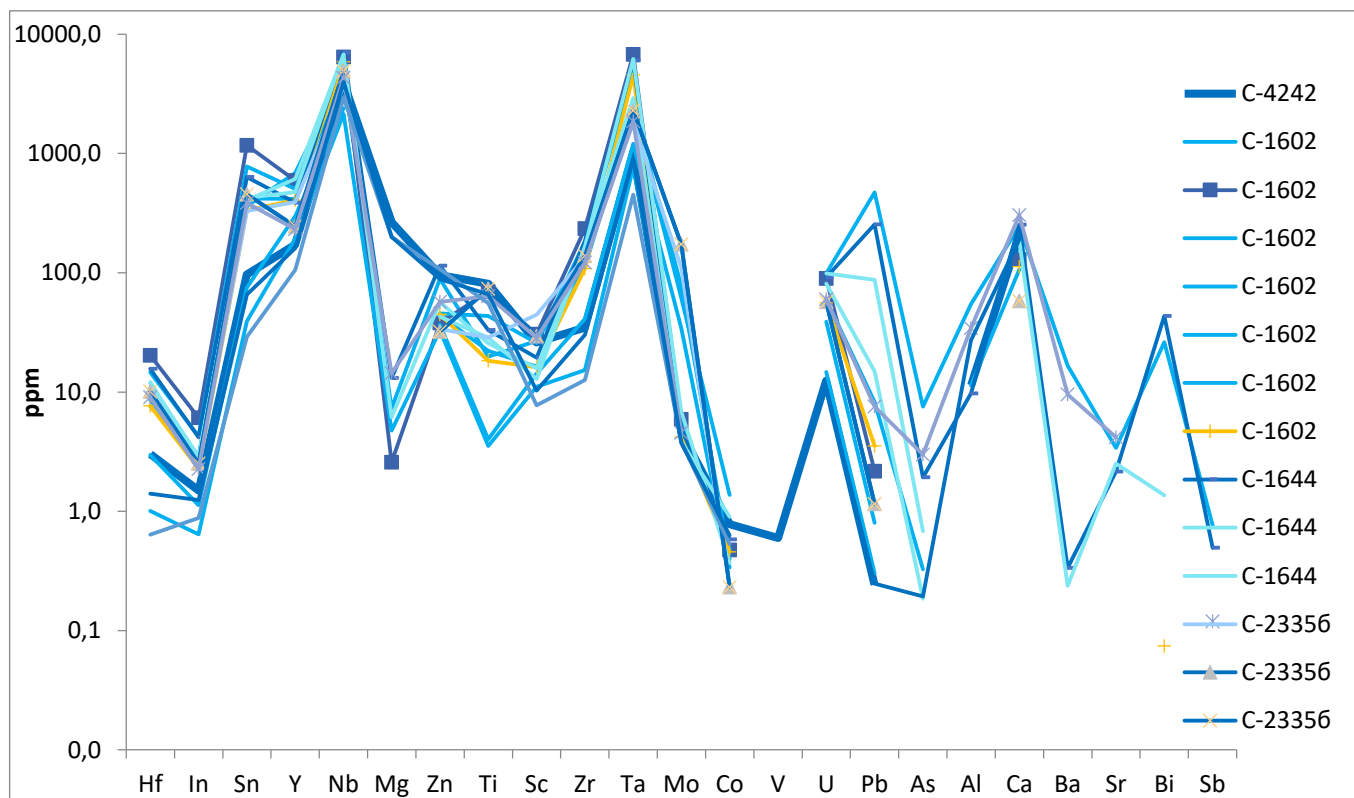


Рис. 26. Спайдер-диаграмма распределения редких элементов в вольфрамите Спокойнинского массива

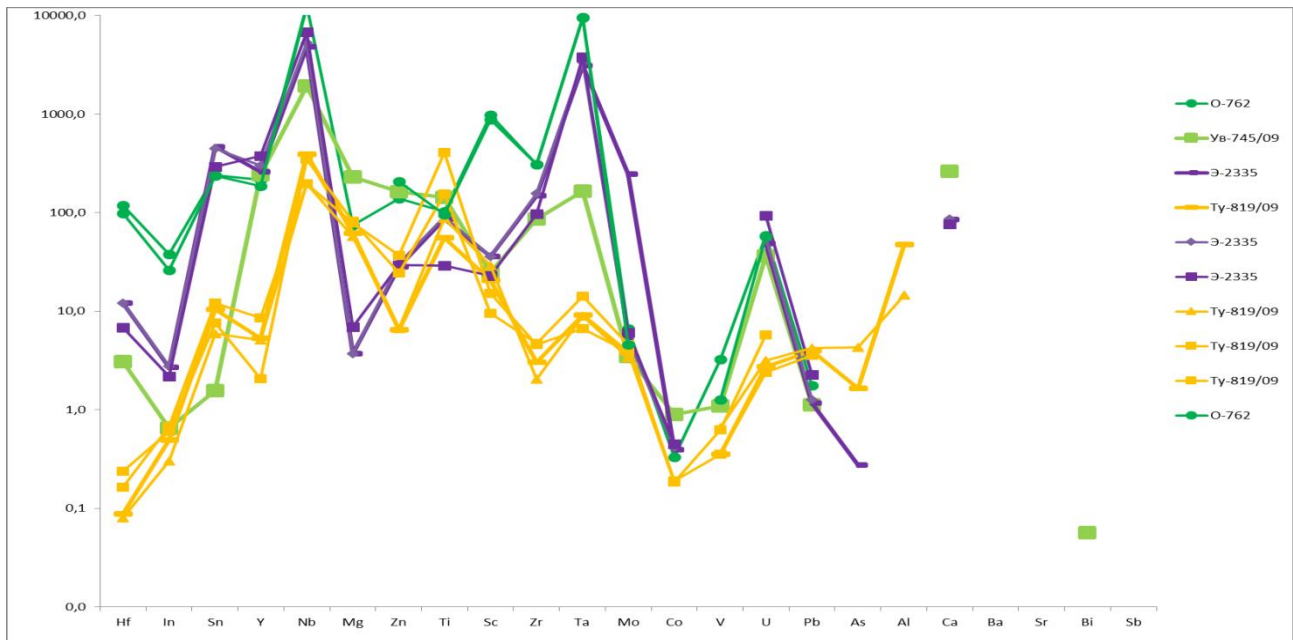


Рис. 27. Спайдер-диаграмма распределения редких элементов в вольфрамите Спокойнинского, Орловского, Этыкинского, тургинского массивов и месторождения Увальное

По результатам анализа редких элементов можно сделать выводы о том, что относительно Спокойнинского массива вольфрамиты Орловского обладают повышенными содержаниями таких элементов как In, Nb, Ta, Zn, Ti и Sc, что может говорить о их более ранней кристаллизации и о том, что они несут в себе черты геологической специфики амазонитовых гранитов, как и вольфрамиты Этыки.

Вольфрамиты Увального месторождения обладают более низкими содержаниями олова в составе.

Вольфрамит из Тургинского массива имеет более низкие содержания Hf, In, Sn, Y, Zr и относительно высокое содержание Ti, что может говорить о его более ранней кристаллизации.

Также в этих массивах было проанализировано содержание редкоземельных элементов (Рис.28, Рис 29).

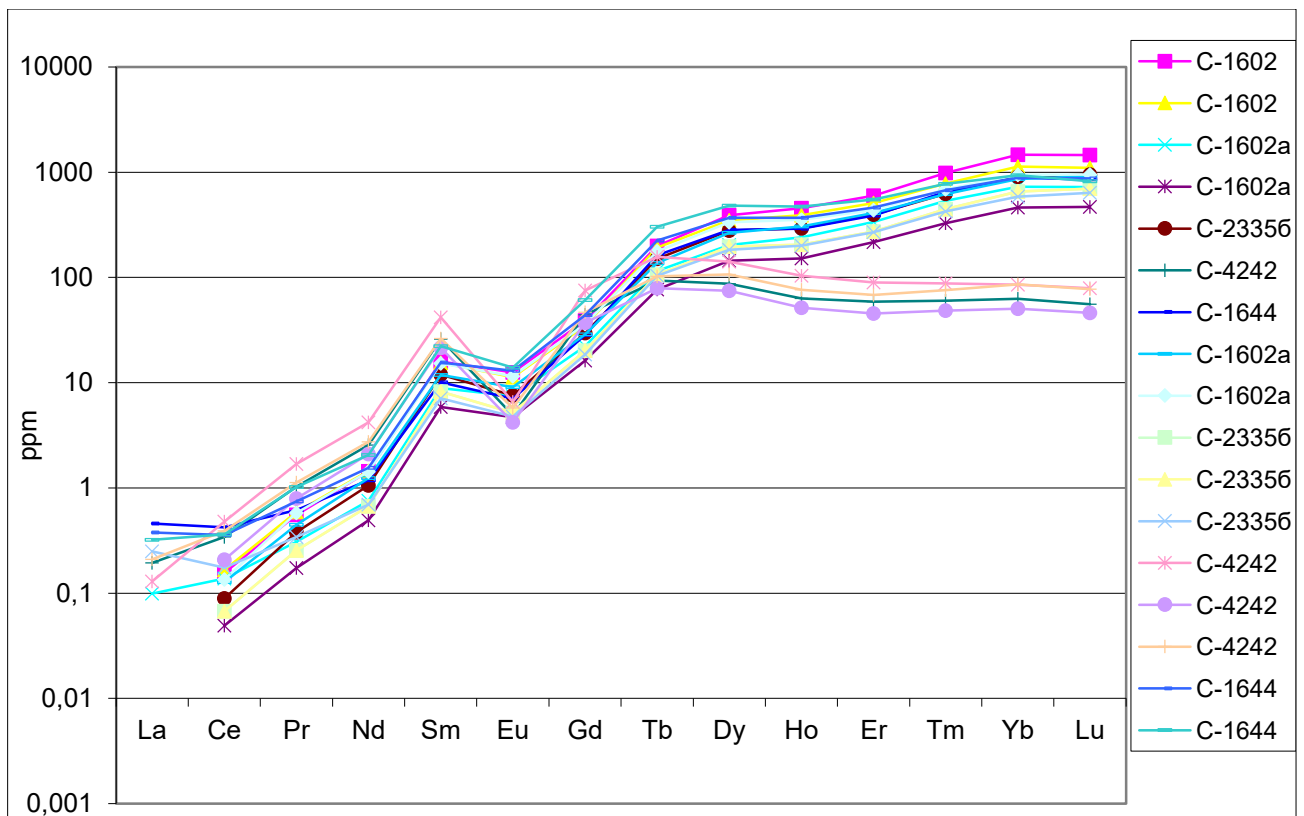


Рис. 28. Спектр распределения РЗЭ в Спокойнинском массиве

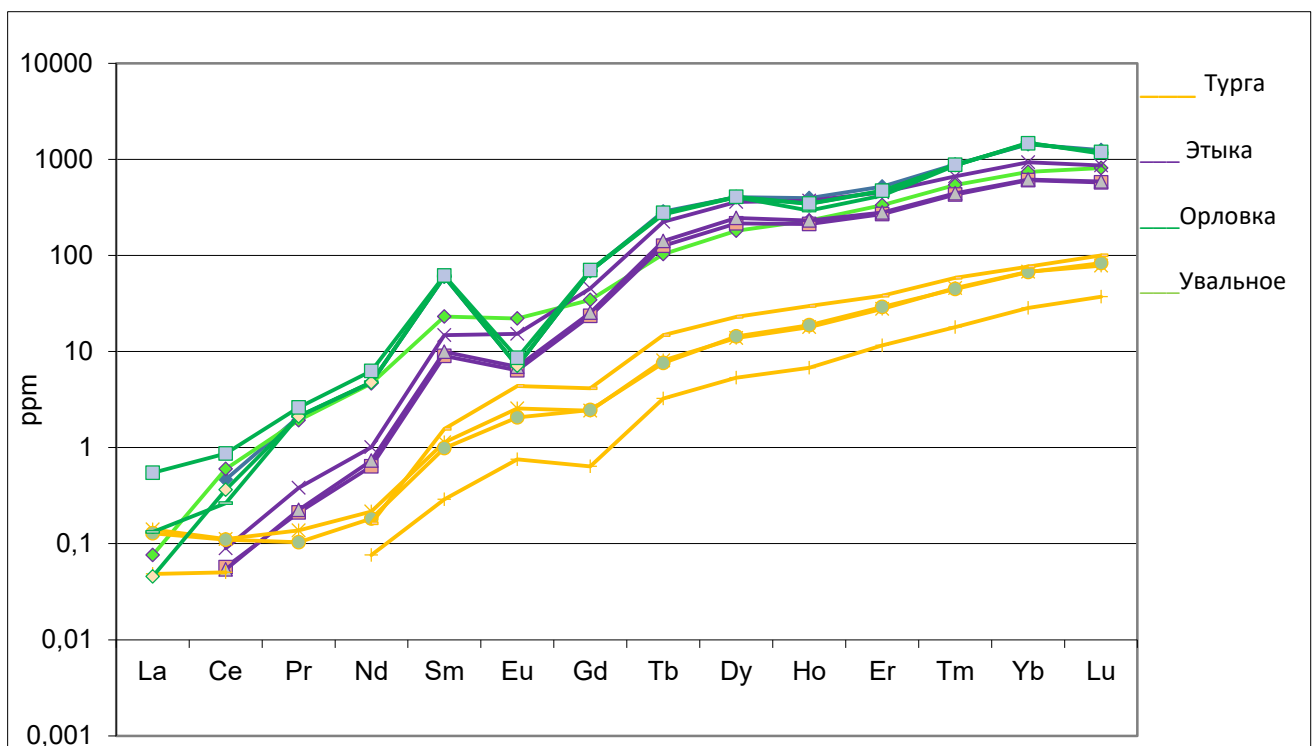


Рис. 29. Спектр распределения РЗЭ в Орловском, Этыкинском, Тургинском массиве и месторождении Увальное

На спектре распределения редкоземельных элементов в вольфрамитах Спокойнинского массива мы видим тренд увеличения содержания REE от легких к тяжелым. Наблюдается отрицательная Eu-аномалия (от 0,54 до 1,68), что может говорить об окислительной среде кристаллизации.

Вольфрамиты Орловского, Этыкинского, Тургинского массивов и месторождения Увальное также сохраняют общий тренд увеличения содержания REE от легких к тяжелым, однако вольфрамиты Орловки имеют более выраженную Eu-аномалию (2,92). В свою очередь вольфрамиты Турги имеют наиболее низкий (из исследуемых объектов) уровень содержания REE и имеют специфическую отрицательную аномалию Gd.

По спектрам распределения редкоземельных элементов также можно сделать выводы об относительном времени кристаллизации вольфрамитов (что совпадает с изложенными ранее выводами) а так же оценить условиях их образования.

5.3. Характер поведения элементов в вольфрамите

Как упоминалось ранее, катионы с ионными радиусами менее $0,9 \text{ \AA}$ (Mg^{2+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Y^{3+} , REE^{3+}) предпочтительно включаются в структуру вольфрамита в позицию А (на место Fe, Mn) простым замещением. В работе мы попробовали проанализировать характер зависимости этих замещений. Графики зависимости Mg, Zn, Co и Y от доли железа в вольфрамите представлены ниже.

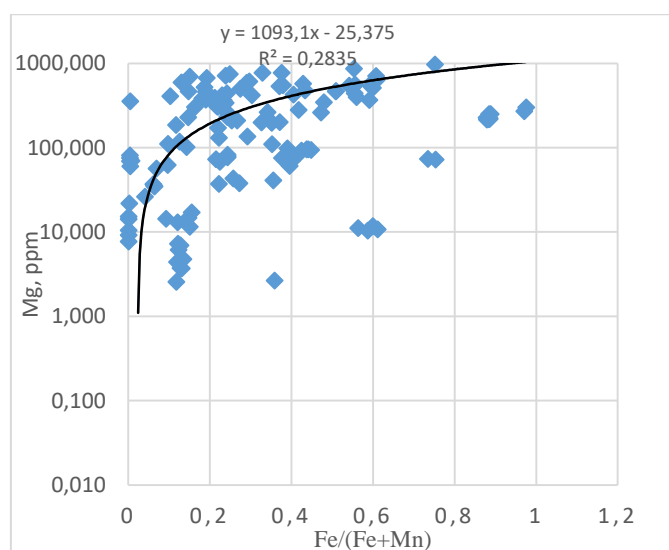


Рис. 30 График зависимости концентрации магния от доли ферберитовой составляющей в вольфрамите

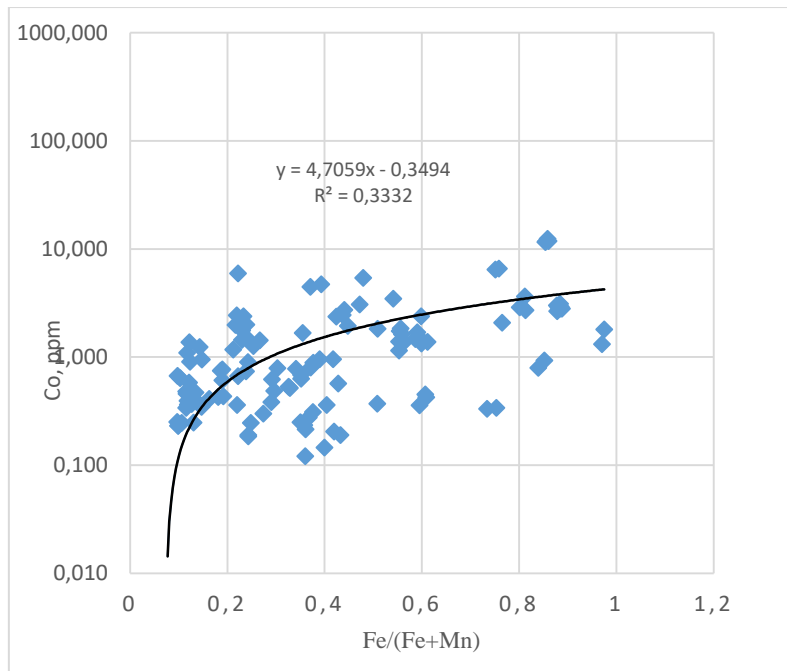


Рис. 31. График зависимости концентрации кобальта от доли ферберитовой составляющей в вольфрамите

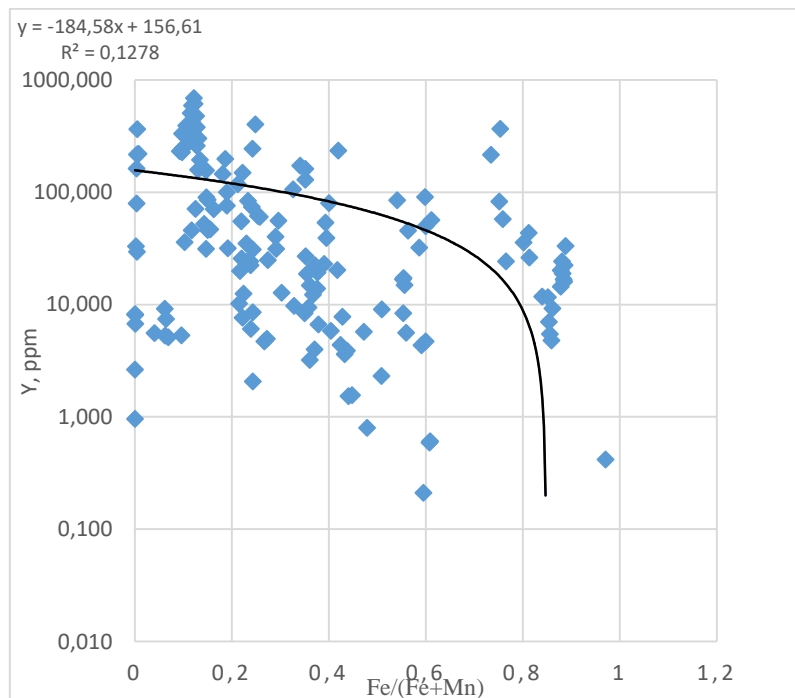


Рис. 32. График зависимости концентрации итрия от доли ферберитовой составляющей в вольфрамите

На представленных графиках видно, что концентрация Mg и Co увеличивается от гюбнерита к фербериту. Так как считается, что железистый вольфрамит (ферберит) является более ранним, следовательно такие элементы как кобальт и магний накапливаются в вольфрамите на ранних стадиях его кристаллизации.

С графиком зависимости концентрации Y от ферберитовой составляющей ситуация обратная. Это может говорить о том, что итрий накапливается в вольфрамите на более поздних этапах его кристаллизации.

Данный вывод подтверждается литературными данными, в которых утверждается, что по концентрации магния и итрия в вольфрамите можно судить об относительном времени кристаллизации минерала. Взяв за основу это заключение, были построены графики отношения концентрация Mg и Y в вольфрамитах изучаемых объектов (Рис 33)

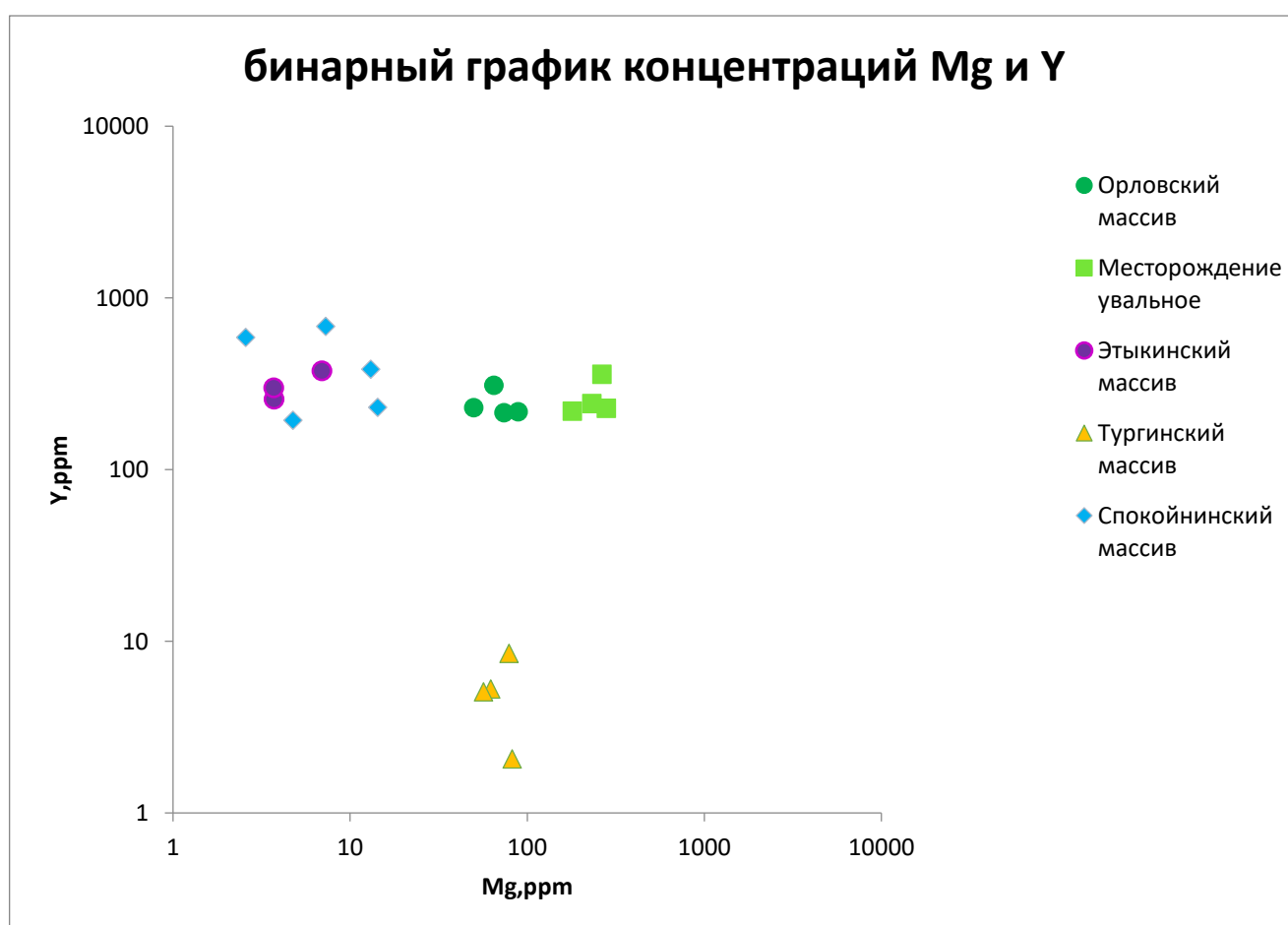


Рис. 33. Бинарный график зависимости концентраций магния и итрия в вольфрамитах Спокойнинского, Орловского, Тургинского, Этыкинского массивов и месторождения Увальное

Исходя из данного графика можно сделать вывод о том, что вольфрамит Тургинского массива является самым ранним относительно других объектов исследования. Это подтверждается данными вышеприведенных исследований.

Самыми поздними вольфрамитам, исходя из данного графика, являются вольфрамиты Спокойнинского и Этыкинского массивов. Вольфрамиты Орловского массива и месторождения Увальное при тех же концентрациях итрия содержат большие концентрации магния, что может быть результатом не только изоморфного замещения, но и возможного образования новых минеральных форм в вольфрамите.

Имея большой объем анализов LA-ICPMS в данной работе (158 анализов) мы сравнили вольфрамиты объектов Забайкалья и вольфрамиты месторождений Горного Алтая. (Рис. 34).

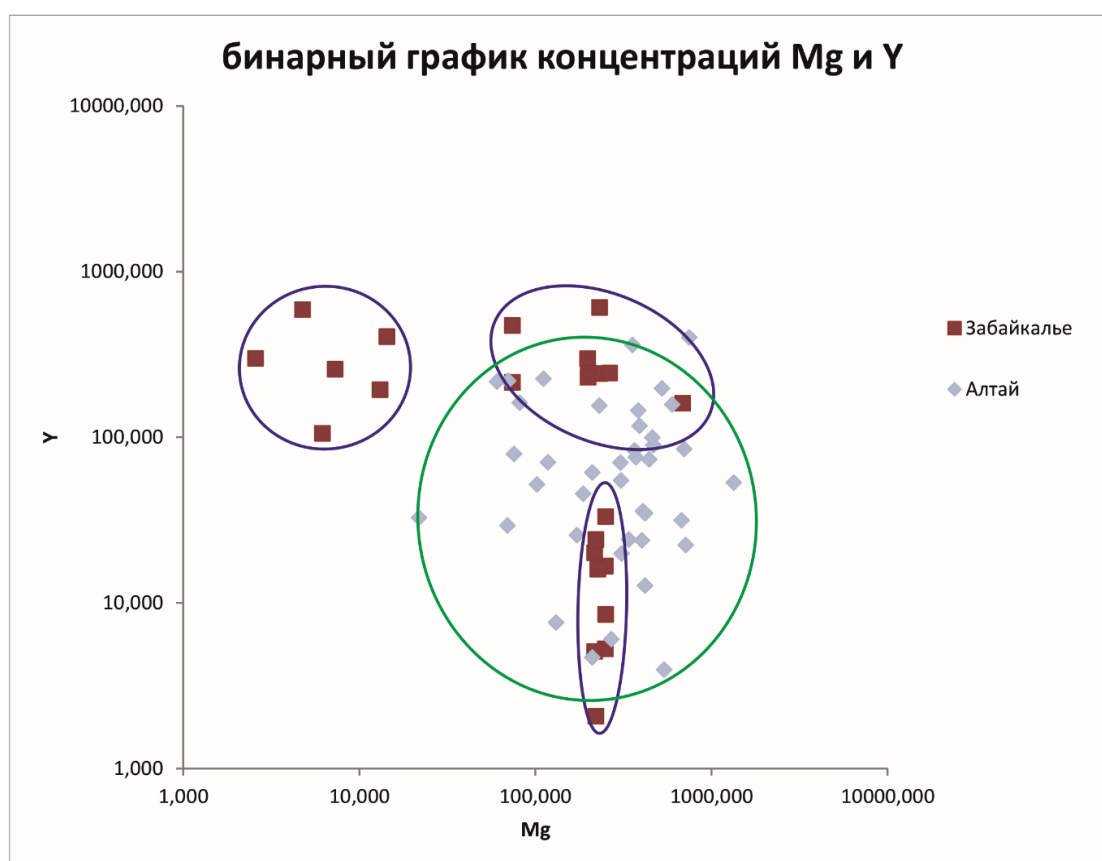


Рис. 34. Бинарный график зависимости концентраций магния и итрия в вольфрамитах Забайкалья и Горного Алтая.

Из данного графика следует, что вольфрамиты из месторождения Калгута (Горный Алтай) принадлежат группе вольфрамитов более ранней кристаллизации.

Исследуя характер поведения элементов, входящих в структуру вольфрамита в октаэдрическую координацию на место W (Mo, Nb, Ta, Sn и Ti), было обнаружено, что такие элементы как Mo, Sn и Ti входят в структуру вольфрамита независимо от доли ферберитовой составляющей в нем. (Рис 35, Рис 36, Рис 37).

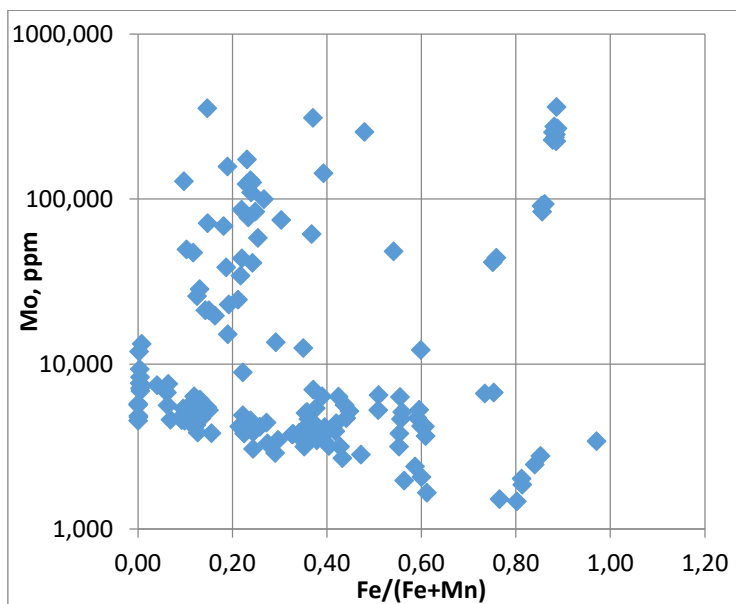


Рис. 35. График зависимости концентрации молибдена от доли ферберитовой составляющей в вольфрамите

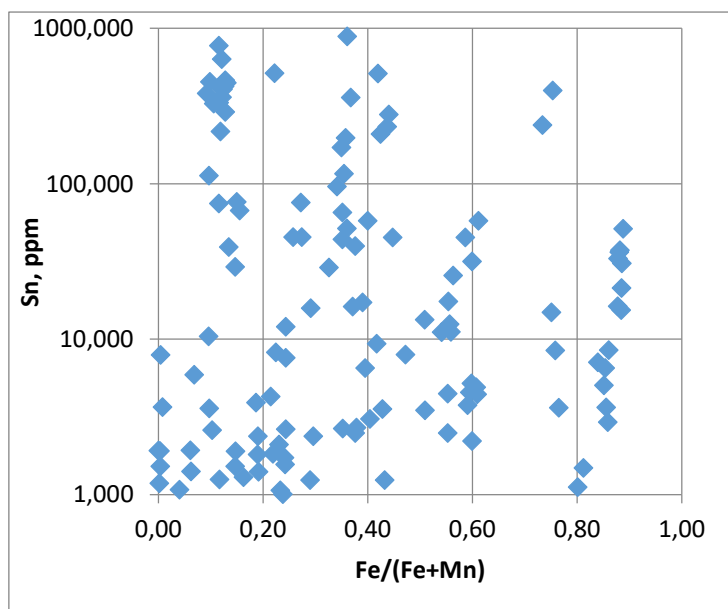


Рис. 36. График зависимости концентрации молибдена от доли ферберитовой составляющей в вольфрамите

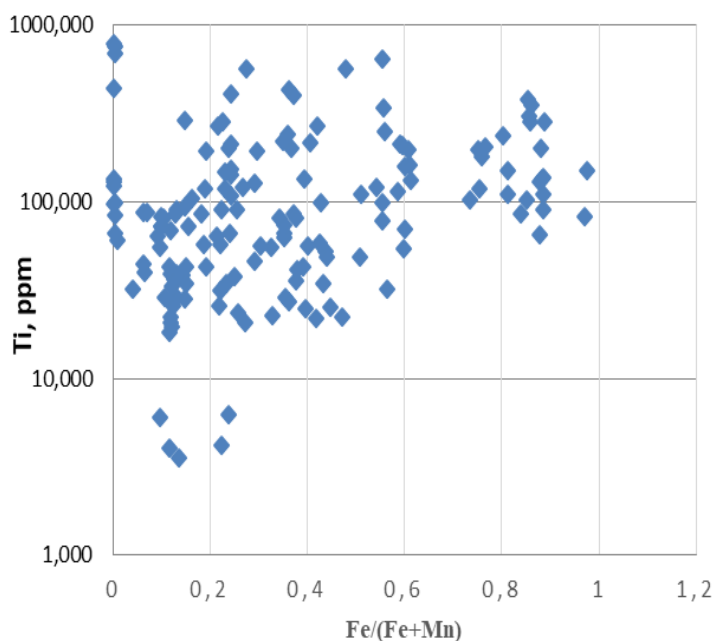


Рис. 37. График зависимости концентрации титана от доли ферберитовой составляющей в вольфрамите

В зависимости концентрации молибдена и титана от доли ферберитовой составляющей в вольфрамите можно выявить некоторую закономерность, заключающуюся в том, что с увеличением Fe концентрация Ti увеличивается, а концентрация Mo уменьшается. Зависимость сложная, разная. Она может быть генетической или кристаллохимической.

Отдельно следует отметить хорошую зависимость концентраций Ta от Nb. Наблюдается прямая корреляция между концентрациями данных элементов в вольфрамите (Рис 38). Такой характер зависимости может объясняться тем, что наряду с вольфрамитом идет активная кристаллизация минералов группы колумбита-танталита. Также причиной может служить наличие своеобразной «эмульсии» этих элементов. Пятивалентные катионы Nb^{5+} и Ta^{5+} (0.64 \AA) обычно включаются в решетку вольфрамита, потому что вольфрамит и колумбит-танталит имеют схожие кристаллические структуры. Ниобий и тантал заменяют вольфрам в решетке вольфрамита в сочетании с замещением трехвалентными катионами (например, $M = Fe^{3+}$ и $Sc^{3+}, B^{3+}, Y^{3+}, REE^{3+}$) в позиции А.

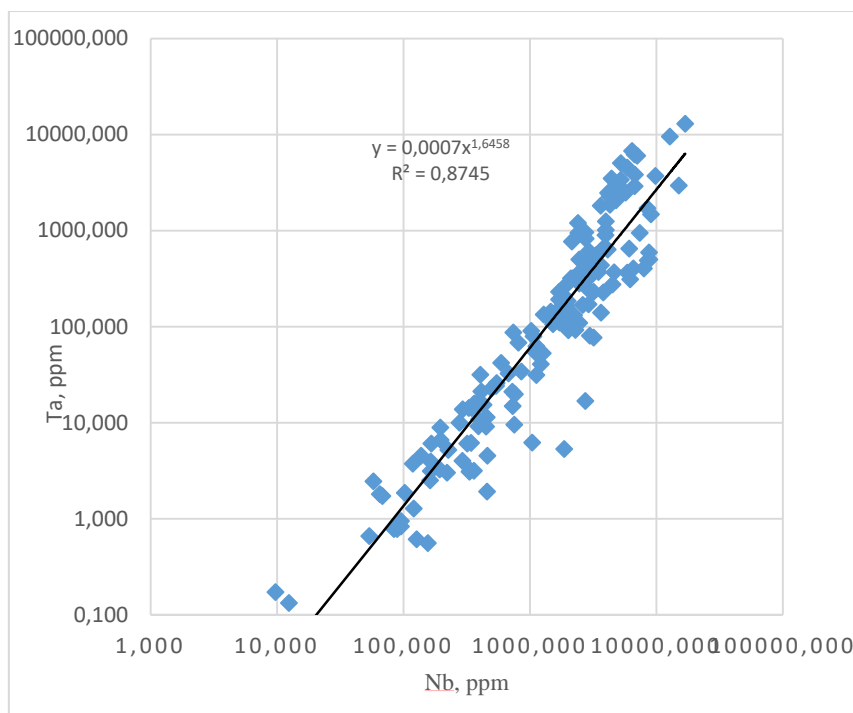


Рис. 38. График зависимости концентрации тантала от концентрации ниобия в вольфрамите

Глава 6. Анализ включений минералообразующих сред

Важной частью данного исследования был анализ газовой-жидких включений в кварце из кварц-вольфрамитовых жил, грейзенов, прожилков в грейзенов и гранитов Спокойнинского массива.

6.1 Рамановская спектроскопия

Данный анализ был проведен в ресурсном центре СПбГУ «Геомодель» на Рамановском спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Данный прибор служит для получения спектров комбинационного (рамановского) рассеяния с целью идентификации изучаемых веществ в твердом, жидком или газообразном состоянии, фазовой диагностики включений в минералах, оценки степени кристалличности вещества, для исследований превращения веществ в результате химических, электрохимических реакций, исследования изменений в биологических тканях. С помощью встроенного микроскопа была изучена морфология включений. С помощью конфокальной оптической схемы прибор позволяет добиваться максимальной степени детализации при сохранении высокой скорости получения изображения.

Прибор обладает следующими характеристиками:

- Спектрограф - фокусное расстояние 800мм с тремя решетками 600 ш/мм, 1800 ш/мм, 2400 ш/мм.
- Спектральный диапазон – 4000-100 см⁻¹.
- Спектральное разрешение – до 1.5см⁻¹.
- Точность воспроизведения волнового числа – 1 см⁻¹.
- Лазеры – Ar⁺ с перестраиваемыми длинами волн от 457 до 514 нм с набором notch фильтров для работы на 488нм и 514 нм и мощностью до 50mW; He-Cd с длиной волны 325нм и мощностью до 20 mW.
- Микроскоп Olympus BX41 – объективы 10X (NA 0.25), 50X (NA 0.75), 50X (NA 0.5), 100X (NA 0.9), 40X-nuv, ARO 15X, ATR 36X.
- Детектор – CCD камера 1024X256 пикселей.
- Приставка Linkam - поддержка различных температурных режимов от -196 до 600 градусов С с точностью до 0.1.

С помощью данного анализа были исследованы образцы под номерами С-343 и С-2334, С- 239, С-508/60. В результате были обнаружены и проанализированы газово-жидкие включения, которые были разделены по двум признакам :

1 признак- морфология включений. По данному признаку включения подразделились на 2 типа:

1) Двухфазные включения

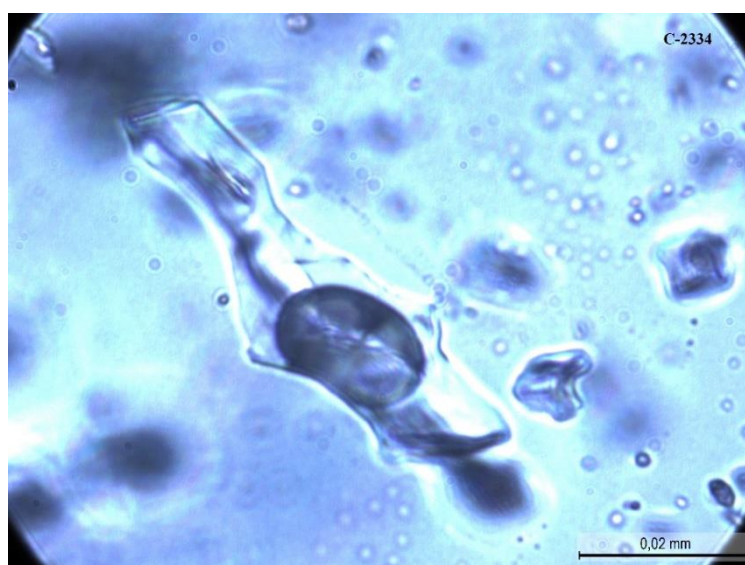


Рис. 39. Двухфазное включение в кварце Обр. С-2334

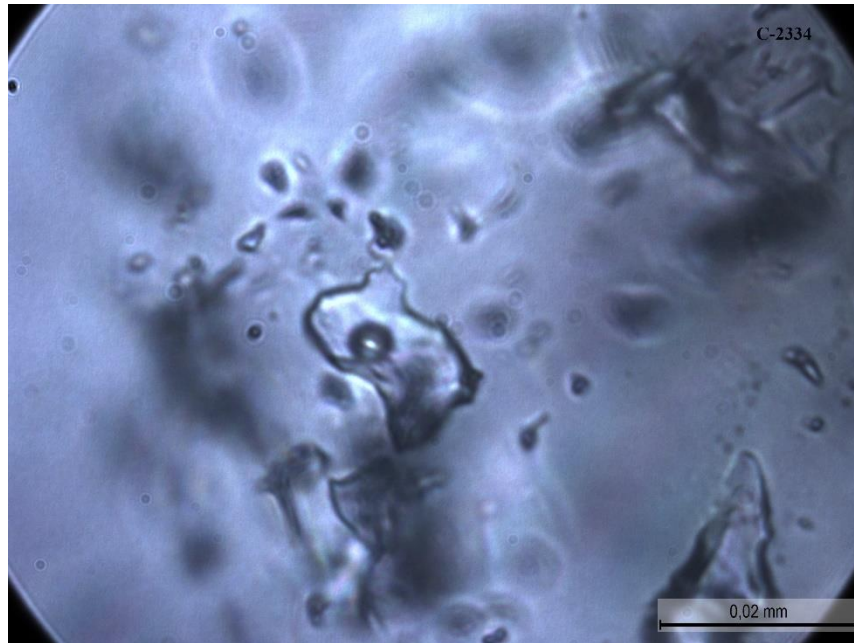


Рис. 40. Двухфазное включение в кварце Обр. С-2334

2) Трехфазные включения

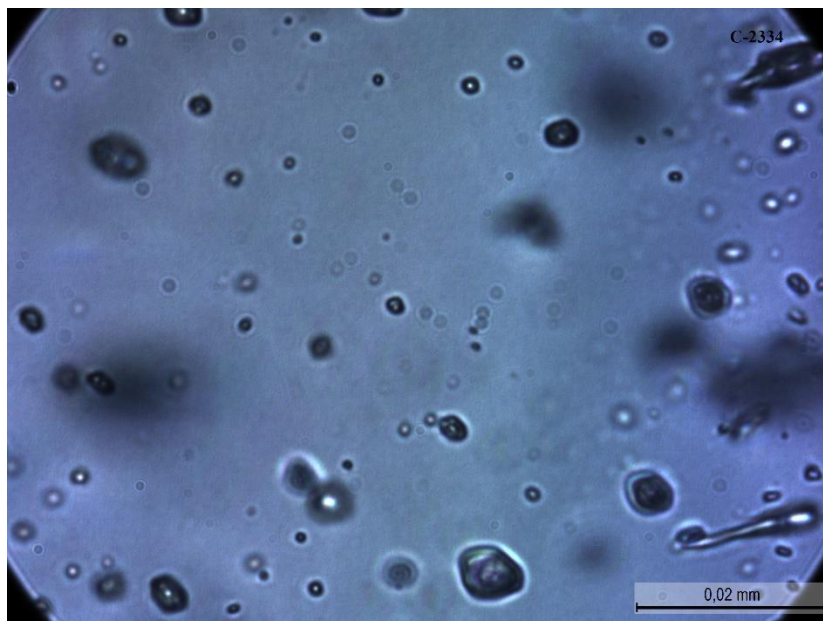


Рис. 41. Трехфазные включения в кварце Обр. С-2334

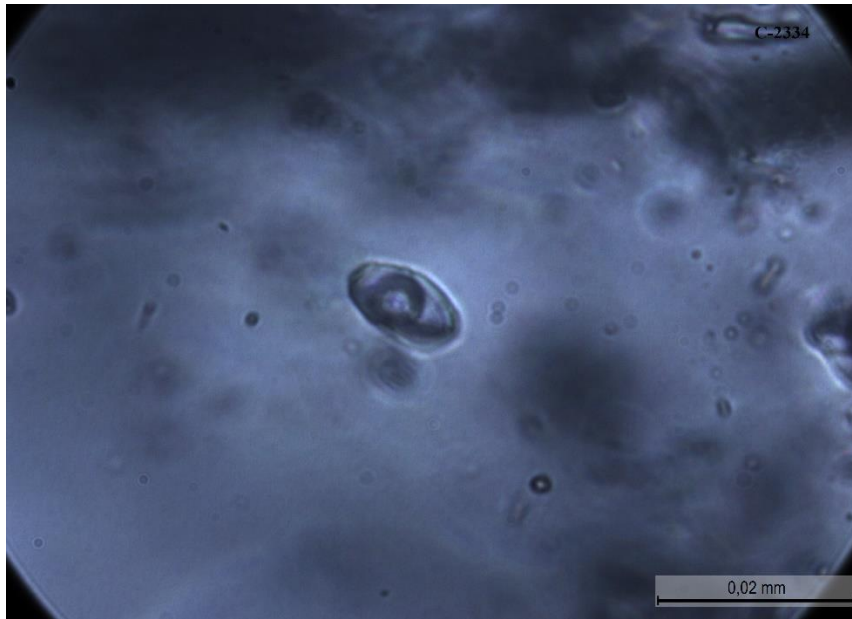


Рис. 42. Трехфазные включения в кварце Обр. С-2334

2й признак- наличие в составе включения метана. По данному признаку включения также подразделились на 2 типа:

1) Включения с CH_4

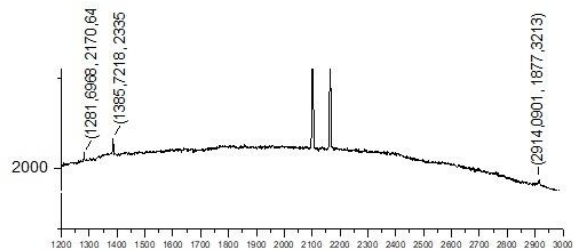


Рис.43 Спектр 28 обр С-343

2) Включения без CH_4

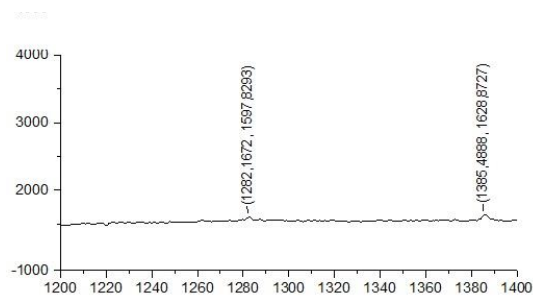


Рис.44 Спектр 18 обр С-343

Таблица 11. Состав газов во флюидных включениях и плотность CO₂ на основе анализа рамановской спектроскопии газовой-жидких включений

№ образца	Характеристика образца	№ спектра	Компоненты, %			Плотность CO ₂	тип включения
			CO ₂	CH ₄	H ₂ O		
С-343	Грейзен	7	100	-	-	0,142	двухфазное
		15	100	-	-	0,200	двухфазное
		18	100	-	-	0,244	двухфазное
		20	-	100	-		двухфазное
		28	54	46	-	0,291	двухфазное
		30	85	15	-	0,525	двухфазное
С-239	Qtz-Wt прожилок в грейзене	3	100	-	-	0,457	двухфазное
		6	100	-	-	0,334	двухфазное
		11	68	-	32	0,508	двухфазное
		13	100	-	-	0,471	двухфазное
		16	84	16	-	0,512	двухфазное
С-2334	Qtz-Wt Жила в грейзене	34	100	-	-	0,697	трехфазное
		35	100	-	-	0,244	двухфазное
		41	100	-	-	0,752	трехфазное
		45	100	-	-	0,244	двухфазное
С-508/60	Qtz-Wt жила в грейзене	18	100	-	-	0,260	двухфазное
		19	100	-	-	0,458	двухфазное
		22	67	18	15	0,333	двухфазное
		25	42	-	58	0,464	трехфазное
		26	67	-	33	0,719	трехфазное
		28	63	28	9	0,794	трехфазное
		29	36	-	64	0,449	трехфазное
		30	50	38	12	0,349	двухфазное
		35	58	25	17	0,507	трехфазное

Плотности включений были вычислены по формуле:

$$P = 47513.64243 - 1374.824414 * \Delta + 13.25586152 * \Delta^2 - 0.04258891551 * \Delta^3$$

Где Δ - разность частот Ферми-диады

Молярные доли газов были вычислены по формуле:

$$X = \frac{A/\delta}{\sum A/\delta}$$

На основе данных в Таблице 1 можем сделать следующие выводы:

- 1) Включения с присутствием метана в составе могут быть индикатором более ранних этапов кристаллизации кварца.
- 2) Трехфазные включения отличаются более высокой плотностью CO₂. Это может объясняться тем, что при высокой плотности углекислого газа он частично переходит в растворенную форму, образуя при этом еще одну фазу в уже углекислотно-водном включении. Данный процесс может быть индикатором высоких давлений и температур.

6.2 Термогравиметрический анализ

Данный анализ был проведен в ресурсном центре СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter с квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aëolos, который выполняет комплексное исследование методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа с возможностью масс-спектрометрического детектирования выделяющихся газообразных веществ.

С помощью данного прибора и приставки квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëolos был проведен анализ состава выделяющихся газов и были идентифицированы фазовые переходы кварца

Технические характеристики STA 449 F1 Jupiter:

- Рабочий диапазон температур – от 20°C до 1650°C.
- Точность задания температуры – 0,3°C.
- Скорость нагрева – от 0,001 до 50°C/мин.
- Максимальный вес образца с тиглем – не более 35 г.
- Разрешение – 1 мкг.
- Возможность продувки газом (N₂, Ar, O₂, H₂, Воздух) со скоростью – от 5 до 250 мл/мин.
- Возможность работы в вакууме – до 10⁻² мбар.
- Система автоматической подачи образцов – на 20 шт.

Технические характеристики QMS 403C Aëolos:

- Предел детектирования – 1 ppm.
- Диапазон измерений атомных масс – от 1 до 300 а.е.м.
- Ионный источник: электронный удар, энергия – 100 эВ.
- 2 Y₂O₃ – катоды с иридиевым покрытием.
- Датчики – Фарадея и SEV (канальный электронный умножитель).
- Вакуумная система – турбомолекулярный и диафрагменный насосы.
- Кварцевый капилляр – диаметром 75 мкм в металлической трубке.
- Регулятор нагрева, капилляр, система напуска газа и МС работают до 300°C.

- Система удаления газа из печи анализатора.
- Ионный источник высокой чувствительности.
- Совмещение с ДСК, ТГ, СТА через специальные адаптеры.
- Температура линии подачи газа – до 300°C.

Для данного вида анализа была отобрана монофракция кварца из мелкозернистого гранита (обр С-200), грейзенизированный гранит (обр С-252/86), Кварц-вольфрамитового прожилка в грейзене (обр С-2334), кварц-вольфрамитовой жилы в грейзене (обр С-239). Образцы нагревались со скоростью 10°C/мин, в результате чего с течением времени из них вылетали летучие компоненты, а потеря ассы при это фиксировалась. Однако, следует учесть, что данный прибор имеет существенную примесь водорода в продувочном газе (He), что может быть причиной окиснения углеводородов, в связи с чем могло быть не обнаружено полное количество газов в образцах. Для более детальных исследований следует применять прибор с абсолютно чистой газовой камерой (инертный аргон) который, к сожалению, в данное время не работал.

Результатом данных исследований стала дополнительная информация к рамановской спектроскопии о характеристике газовой-жидких включений. Ниже представлены графики кривых ТГ и ДСК и данные масс-спектрометрии образцов кварца.

C-200
мелкозернистый гранит глубинной дайки

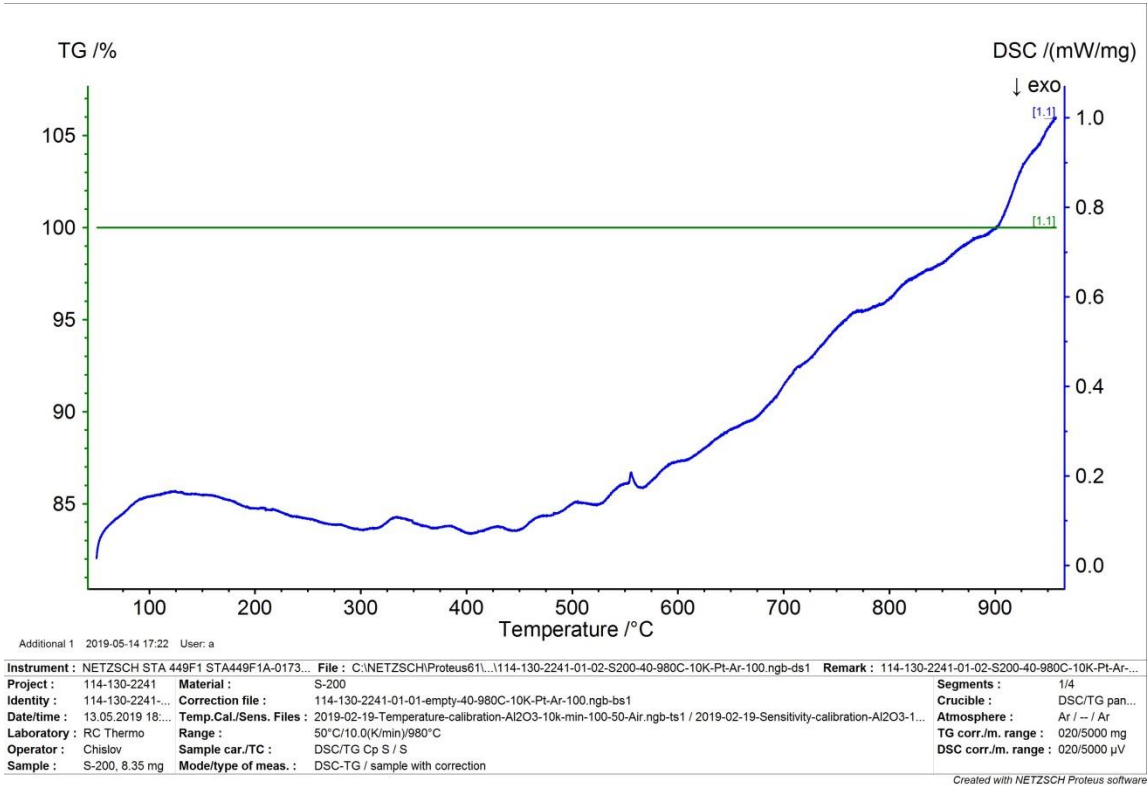


Рис. 45.Общий вид кривых ТГ и ДСК кварца(образец С-200)

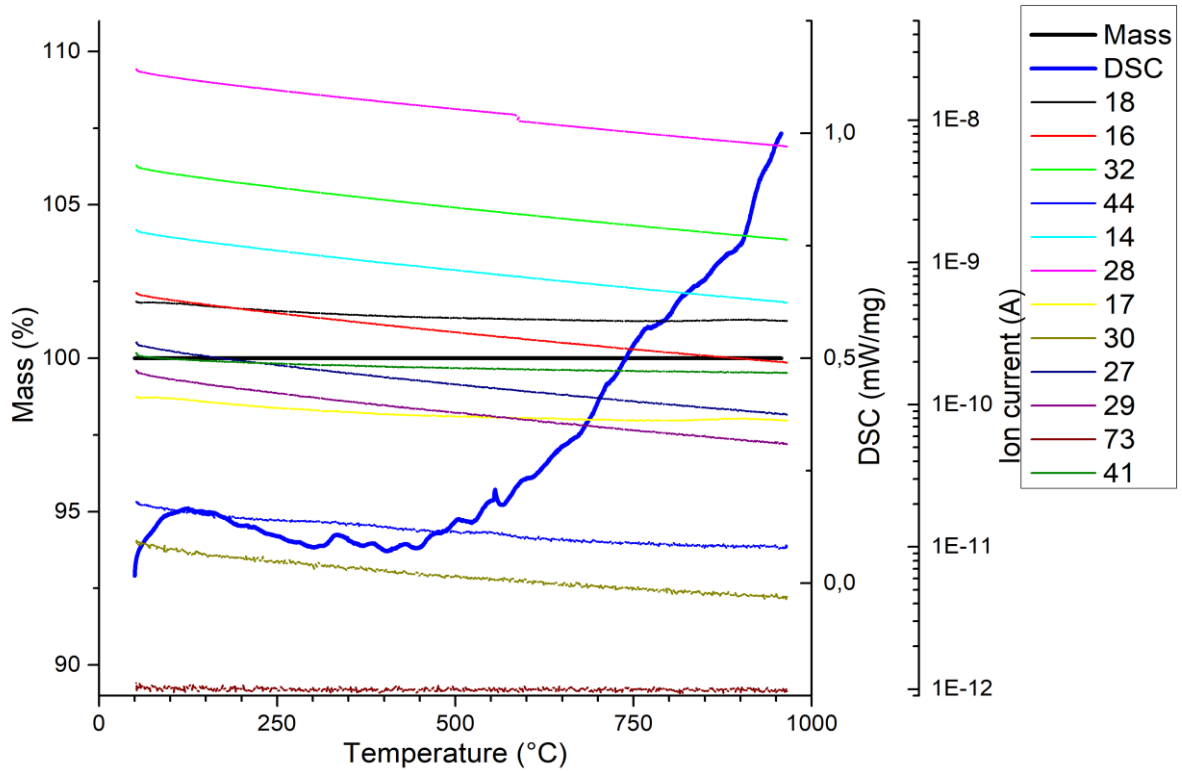


Рис. 46.Данные масс-спектрометрии (образец С-200)

C-239
Кварц-вольфрамовая жила в грейзене

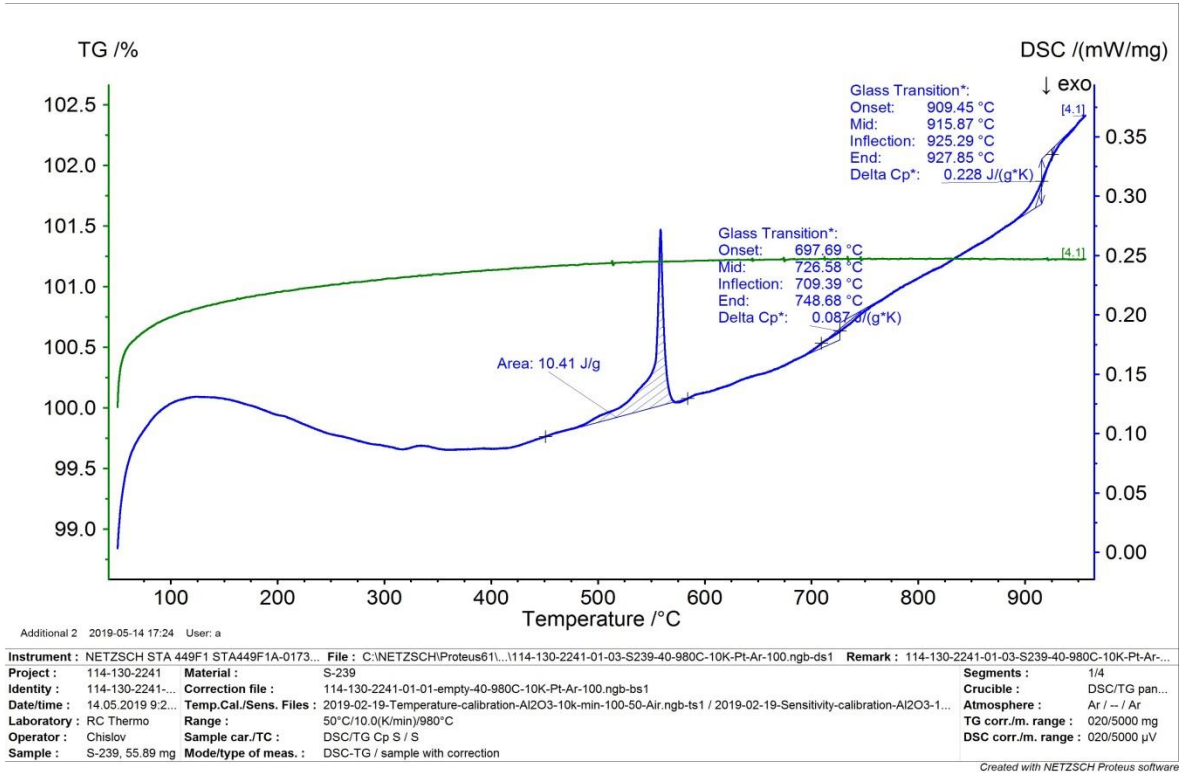


Рис. 47.Общий вид кривых ТГ и ДСК кварца(образец С-239)

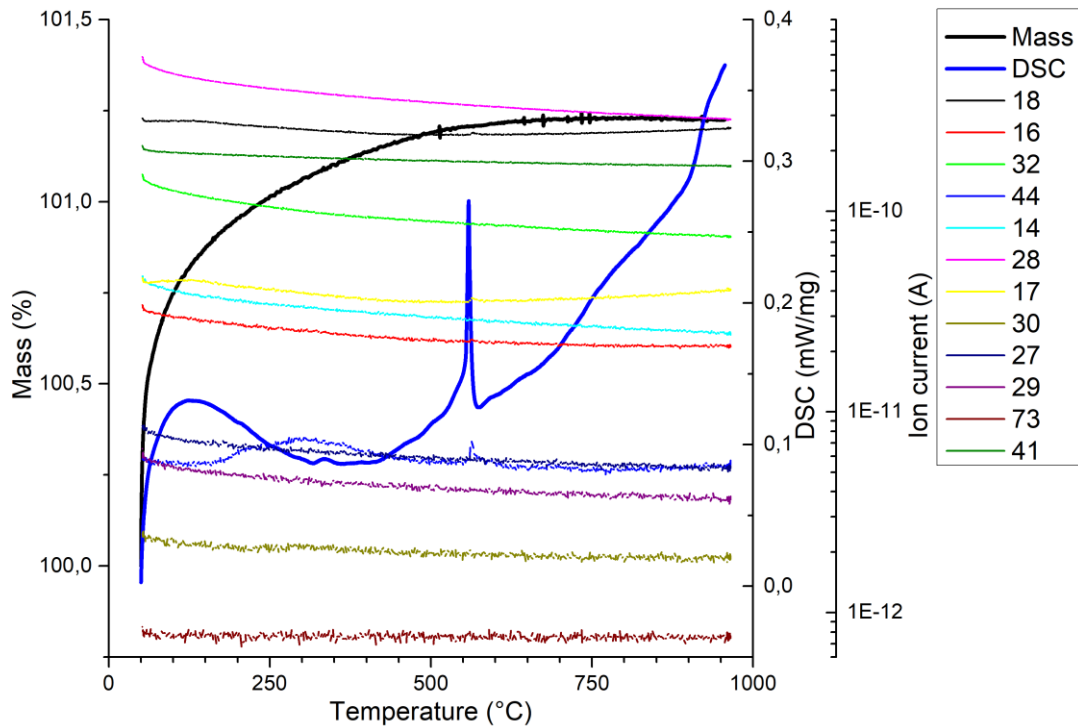


Рис. 18.Данные масс-спектрометрии (образец С-239)

C-252/86
Грейзенизированный гранит

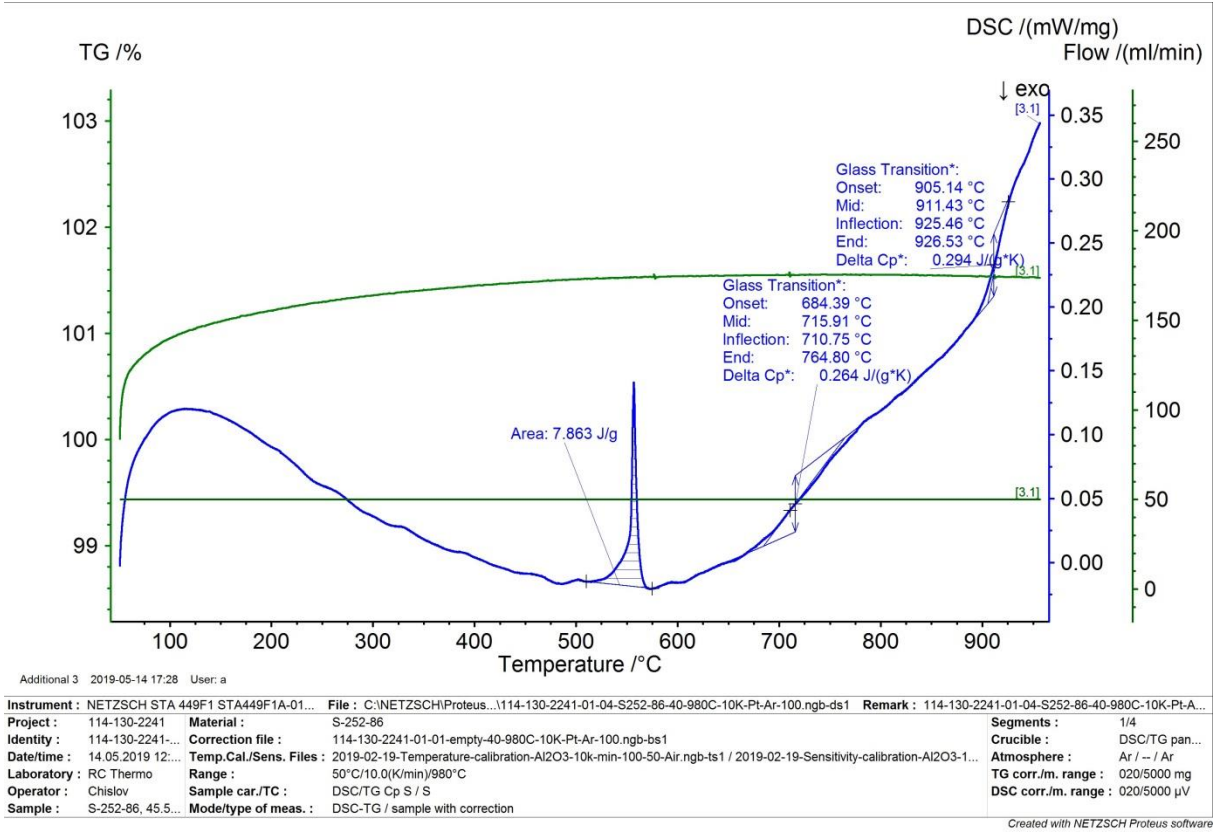


Рис 49.Общий вид кривых ТГ и ДСК кварца(образец С-252/86)

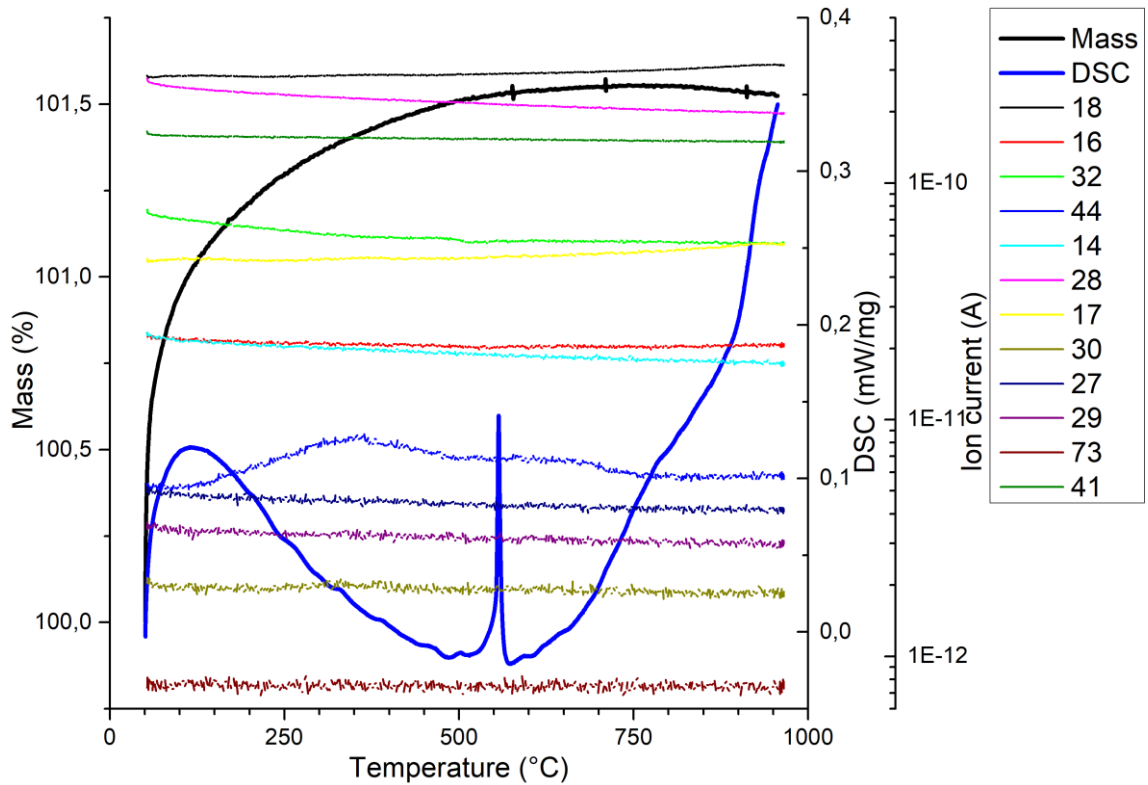


Рис. 50 .Данные масс-спектрометрии (образец С-252/86)

C-2334
Кварц-вольфрамовый прожилок в грейзене

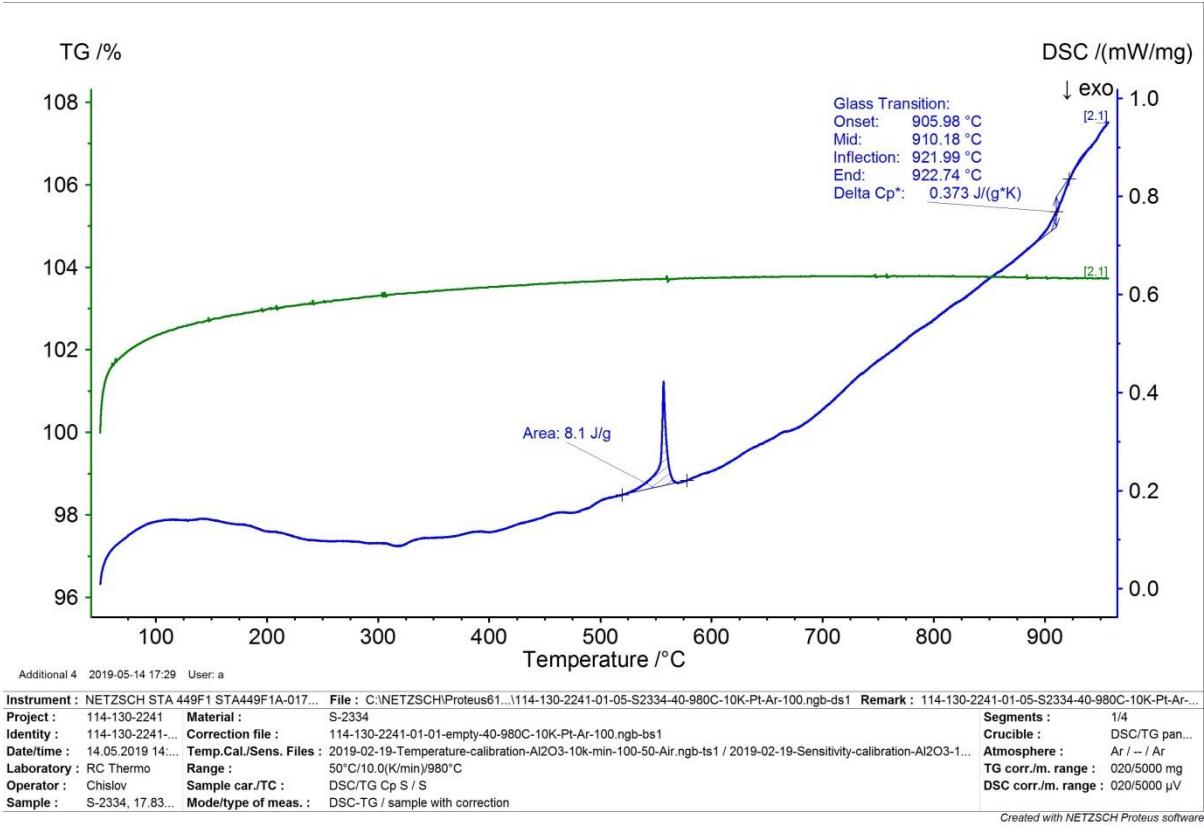


Рис. 51.Общий вид кривых ТГ и ДСК кварца(образец С-2334)

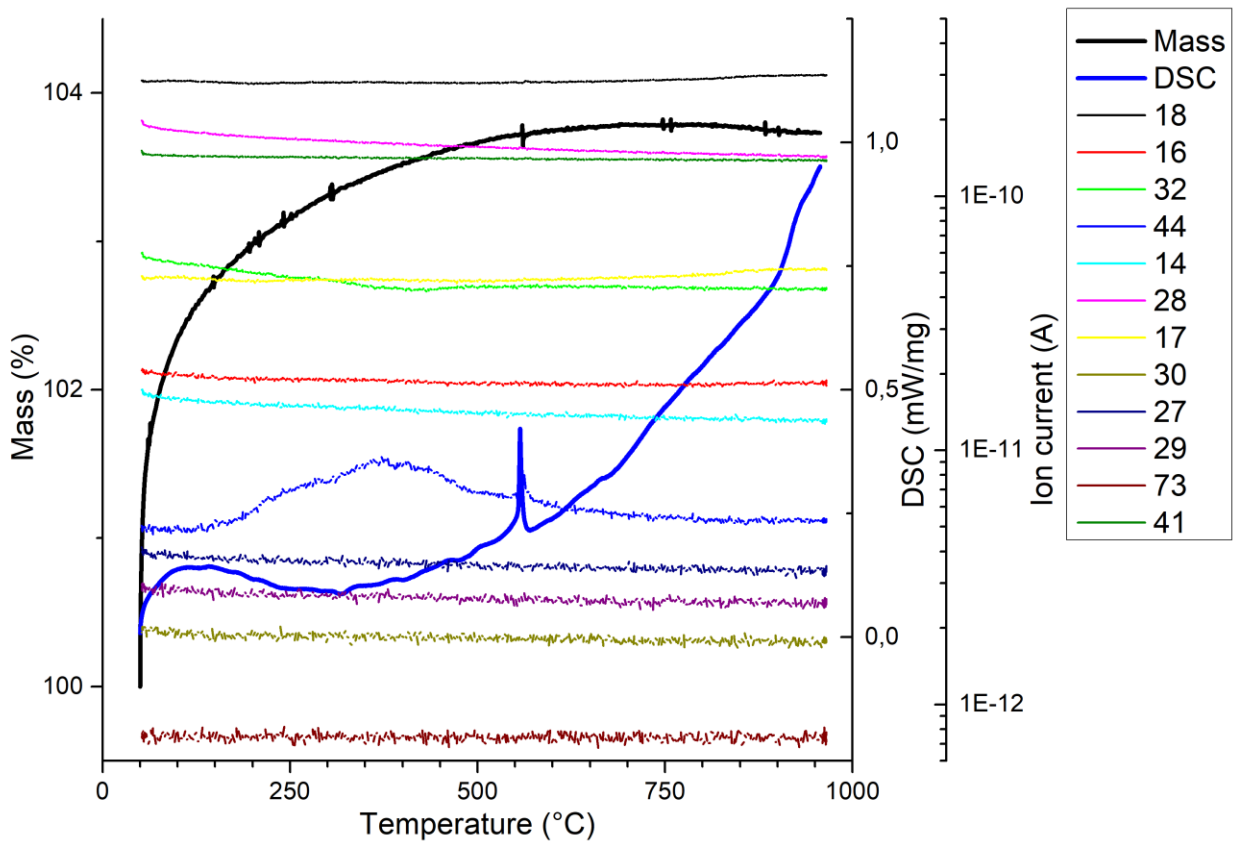


Рис.52. Данные масс-спектрометрии (образец С-2334)

По результатам термогравиметрического анализа сделаны следующие выводы:

- 1) В образце С-200 анализы получились неинформативны. Вероятно, это результат того, что гранит очень мелкозернистый и монофракция кварца из него имела очень маленький размер и небольшую навеску. В результате этого включения могли быть уже вскрыты или декрепитированы.
- 2) В образце С-239 на данных масс-спектрометрии газов мы видим, что на спектре CO_2 (линия 44) есть пик, соответствующий декрепитации относительно низкотемпературных флюидонасыщенных включений (T декрепитации=170-400°C). В кварце из кварц-вольфрамитовой жилы в грейзене это можно объяснить тем, что на данном этапе система удалилась от магматического влияния и перешла на гидротермальный низкотемпературный этап. Также на спектре четко фиксируется пик на ~550°C, соответствующий полиморфному переходу кварца, который сопровождается эндотермической реакцией (поглощение энергии).
- 3) В образце С-252/86 на основе данных масс-спектрометрии фиксируется минимум на ~500°C, соответствующий вылету O_2 , также на спектре четко фиксируется пик на ~550°C, соответствующий полиморфному переходу кварца, который сопровождается эндотермической реакцией с поглощением энергии. Что касается спектров CO_2 , здесь мы видим два характерных пика, которые соответствуют декрепитации двух типов включений: 1-высокотемпературный пик (T декрепитации= 550-700°C), который соответствует высокотемпературным расплавленным включениям; 2-более низкотемпературный пик (T декрепитации=200-400°C), который соответствует более низкотемпературным флюидам на этапе перехода системы на гидротермальный этап.
- 4) В образце С-2334 на основе данных масс-спектрометрии фиксируется полиморфный переход кварца при температуре ~550°C, сопровождающийся эндотермической реакцией. На спектра CO_2 заметен низкотемпературный интервал декрепитации включений, который разделяется на два пика: 1-самый низкотемпературный (из исследуемых) (T декрепитации=200-350°C), соответствующий всхлопыванию более низкоплотных двухфазных включений; 2-низкотемпературный (T декрепитации=350-400°C), который соответствует всхлопыванию более плотных трехфазных углекислотно-водных включений).

Заключение

В данной работе были выявлены геохимические особенности вольфрамитов из месторождений, связанных с редкометальными гранитами, которые заключаются в том, что:

1. В составе вольфрамитов присутствуют включения редких минералов Pb, As, Ta и Nb.
2. Вольфрамиты из пород, приуроченных к разным гранитным массивам отличаются по основному и примесному химическому составу. Сравнение концентраций редких элементов и элементов основного состава вольфрамита может говорить о его кристаллохимических особенностях и разной генетической типизации.
3. Вольфрамиты Спокойнинского массива из разных генетических типов пород отличаются между собой по химическому составу. Ранние парагенезисы характеризуются относительно поздних высокими концентрациями Mg, V, In, Nb, Sc, пониженными Ca, Pb, Sr, Ba. В поздних растёт содержание Ca, Pb, Sr, Ba, As, Ga, падает концентрация Sn, Zr, Hf, Ti, In, Sc, Nb, Ta, Mg, Zn. Была выявлена следующая очередность кристаллизации: мелкозернистый гранит, грейзенизированный гранит, грейзен, кварц-вольфрамитовые прожилки в грейзене, кварц-вольфрамитовые жилы в грейзене, что подтверждается литературными данными.
4. Вольфрамиты амазонитовых гранитов Орловского и Этыкинского массивов отличаются повышенными содержаниями таких элементов как In, Nb, Ta, Zn, Ti и Sc, что может говорить о их более ранней кристаллизации относительно Спокойнинского массива. Также они несут в себе черты своей геологической специфики, имея в составе высокие концентрации таких редких элементов, как Nb и Ta.
5. Анализ химического состава и особенностей флюидных включений в кварце из разных генетических типов пород может служить дополнительным, более детальным, методом определения условий и относительного времени кристаллизации кварца и парагенного ему вольфрамита.
6. Вольфрамит является хорошим геологическим материалом для изучения генетических характеристик его минералообразующей среды.

Глубоко признательна и благодарна своему замечательному научному руководителю – Елене Васильевне Баданиной за ведение работы, помощь, глобальную поддержку, терпение и наставничество; Елене Викторовне Волковой за драгоценные советы и помощь на разных этапах работы,; всему коллективу кафедры геохимии за поддержку, помощь и замечания к работе.

Выражаю благодарность Власенко Н. и Шиловских В (Ресурсный центр СПбГУ «Геомодель»), Бочарову В.Н. (Ресурсный центр СПбГУ «Геомодель»), Янсон С.В (Ресурсный центр СПбГУ «Центр микроскопии и микроанализа»), Зверевой И.А (Ресурсный центр СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования») за плодотворную совместную аналитическую работу.

Список литературы

1. В.И. Алексеев, И.М.Гембицкая, Ю.Б.Марин. Вольфрамооксиолит и ниобиевый ферберит из циннвальдитовых гранитов Чукотки//Санкт-Петербург, 2010, с 75-80.
2. Баданина Е.В., Сырицо Л.Ф., Волкова Е.В., Томас Р., Трамболл Р.Б. Состав расплава Li-F гранитов и его эволюция в процессе формирования рудоносного Орловского массива в Восточном Забайкалье // Петрология, 2010, том 18, №2, с.139-167.
3. А.Г.Булах. Руководство и таблицы для расчета формул минералов//Москва 1964. С 20-35
4. Гребенников А.М.Вольфрамоносные и танталоносные типы гранитов кукульбейского интрузивного комплекса в Восточном Забайкалье//Второе совещание по вольфрамовым месторождениям СССР.-Л.:изд-во ЛГУ, 1968-с.19-20.
5. Гребенников А.М. Спокойнинское вольфрамовое месторождение. // Месторождения Забайкалья. - Том 1, кн. 1. М.: Геоинформмарк, 1995, с 106-116.
6. Иванова Г.Ф. Геохимические условия формирования вольфрамитовых месторождений.//Москва 1972. С-12-15.
7. Костицын Ю.А., Зарайский Г.П., Аксюк А.М., Чевычелов В.Ю. Rb-Sr изотопные свидетельства генетической общности биотитовых и Li-F гранитов на примере месторождений Спокойнинское, Орловское и Этыкинское (Восточное Забайкалье). // Геохимия, 2004, №9, с. 940-948.
8. РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ (ВИНИТИ) НАУЧНЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ Обзорная информация Выпуск № 4 Издаётся с 1979 г. Москва 2013.
9. Ситнин А.А., Гребенников А.М., Сункинзян В.В. Этыкинское танталовое месторождение. // Месторождения Забайкалья. Чита-Москва: Геоинформмарк, 1995.- 1, кн. 1.- С. 86-95
10. Сырицо Л.Ф. Мезозойские гранитоиды Восточного Забайкалья и проблемы редкометального рудообразования. - СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2002. 357 с.
11. Cid-Dresdner H, Escobar C (1968) The crystal structure of ferberite, $FeWO_4$. Zeitschrift für Kristallographie 127, 61-72
12. GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg, D-14473, Potsdam, Germany, Том: 18 Номер: 2 Год: 2010 Страницы: 139-167
13. Grubb, P.L.C. Solid solution relationships between wolframite and scheelite. *Am. Mineral.* 1967, p 418–426.

14. Gäbler, H.-E.; Melcher, F.; Graupner, T.; Bahr, A.; Sitnikova, M. A.; Henjes-Kunst, F.; Oberthür, T.Brätz, H.; Gerdes, A. Speeding up the analytical workflow for Coltan fingerprinting by an integrated Mineral Liberation Analysis/LA-ICP-MS approach. *Geostand. Geoanal. Res.* **2011**,35, 431–448.
15. Heinrich, C.A.; Pettke, T.; Halter, W.E.; Aigner-Torres, M.; Audétat, A.; Günther, D.; Hattendorf, B.;Bleiner, D.; Guillong, M.; Horn, I. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, 67, 3473–3496
16. Kuzmin, A.; Purans, J. Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO₄ crystals of scheelite and wolframite types. *Radiat. Meas.* **2001**, 33, 583–586
17. Liu, Y.; Hu, Z.; Gao, S.; Günther, D.; Xu, J.; Gao, C.; Chen, H. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem.Geol.* **2008**, 257, 34–43.
18. Longerich, H.P.; Jackson, S.E.; Günther, D. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *J. Anal. At.Spectrom.* **1996**, 11, 899–904.
19. Pearce, N.J.G.; Perkins, W.T.; Westgate, J.A.; Gorton, M.P.; Jackson, S.E.; Neal, C.R.; Chenery, S.P.A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostand. Newsl. J. Geostand. Geoanal.* **1997**, 21, 115–144.
20. Perkins, W.T.; Pearce, N.J.G.; Westgate, J.A. The development of laser ablation ICP-MS and calibration strategies: Examples from the analysis of trace elements in volcanic glass shards and sulfide minerals. *Geostand. Newsl. J. Geostand. Geoanal.* **1997**, 21, 175–190
21. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances inhalides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **1976**, 32, 751–767.
22. *Strunz H., Nickel E.* Strunz Mineralogical Tables. Ninth Edition. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, **2001**. P.870.
23. Tindle, A.G.; Webb, P.C. Niobian wolframite from Glen Gairn in the Eastern highlands of Scotland: A microprobe investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1989**, 53, 1921–1935.
24. Wang Su, Ma Zhesheng, Peng Zhizhong. The Crystal Structure of Wolframoixiolite (eng) / Chinese Science Bulletin. **1988**. Vol. 33. N 16. P. 1363—1366.
25. <http://www.mindat.org/min-4421.html>

