

УДК 553.45

МАГМАТОГЕННО-ФЛЮИДНАЯ СИСТЕМА ОЛОВО-ПОРФИРОВОГО ВЫСОКОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СИХОТЭ-АЛИНЬ, КАВАЛЕРОВСКИЙ РУДНЫЙ РАЙОН, ПРИМОРЬЕ, РОССИЯ): МАГМАТИЧЕСКИЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ

© 2023 г. Е. Н. Соколова^а, *, С. З. Смирнов^а, В. С. Секисова^а, Н. С. Бортников^б,
Н. В. Гореликова^б, В. Г. Томас^а

^аИнститут геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева, просп. Ак. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*E-mail: ekaterina@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.08.2023 г.

После доработки 20.09.2023 г.

Принята к публикации 25.09.2023 г.

В данной работе проведено тщательное изучение включений минералообразующих сред в кварце гранитоидов Высокогорского месторождения. Составы расплавов отвечают высокоглиноземистым калиевым гранитам нормальной щелочности, обедненным редкими щелочами, F и Cl. Содержание воды в расплавах могло достигать 7–9 мас. %. В составе рудообразующих сред важную роль также играли CO₂ и CH₄. Кристаллизация кварца происходила при температурах 620–650°C. В качестве первичных флюидных включений выделено 4 типа ассоциаций: 1) газовой-жидкие включения, сингенетичные с расплавленными, и имеющие предположительно карбонатный или сульфатный состав растворов; 2) низкоплотные существенно газовые включения, также первично магматические; 3) ассоциация низкоконцентрированных газовой-жидких и существенно-газовых включений, предположительно постмагматической природы; 4) многофазные флюидные включения в ассоциации с существенно газовыми включениями, также образовавшиеся на постмагматической стадии. Впервые во включениях в кварце Высокогорского месторождения были обнаружены дочерние минералы ферропиромалит и хиббингит, которые позволили охарактеризовать растворы как высококонцентрированные хлоридные Na/K и Fe²⁺. Предположительно именно эти растворы могли наиболее эффективно переносить Sn в процессе образования флюидно-эксплозивных брекчий и жильной минерализации месторождения Высокогорское. Сам магматический очаг, вероятнее всего, служил источником тепла и в значительной степени – водного флюида для гидротермальной системы месторождения.

Ключевые слова: расплавные включения, флюидные включения, олово, порфиоровые месторождения, граниты, флюидно-эксплозивные брекчий, магна, ферропиромалит, хиббингит

DOI: 10.31857/S0016777023070079, **EDN:** GDJOBF

ВВЕДЕНИЕ

Высокогорское оловорудное месторождение (44°21' с.ш. 135°10' в.д.) расположено примерно в 35 км к северо-востоку от г. Кавалерова Приморского края. Оно было открыто в 1945 г. Н.П. Рябининым, введено в эксплуатацию в 1957 г., разрабатывалось до начала 1990-х, хотя его запасы не были исчерпаны. В период добычи из его руд на обогатительной фабрике в пос. Высокогорский ежегодное производство олова в виде концентрата колебалось от 100 до 150 тонн (Кокорин и др. 2001), т. е. суммарное количество добытого металла было не менее 3 тыс. тонн металла, а по оптимистичным оценкам достигало 4.5 тыс. тонн

олова. В рудах месторождения содержались также In, Cu, Zn, Pb, Ag и Bi.

На месторождении выявлено более 100 кварц-касситерит-силикатных жил, зон, штокверков и минерализованных eksploзивных брекчий. Рудные тела на месторождении детально разведаны до глубины 450 м, а некоторые из них пересечены буровыми скважинами на глубине 1000 м от поверхности. Площадь месторождения на поверхности составляет 500 м × 200 м. С глубиной зона распространения рудных залежей увеличивалась, и на глубине 450 м (горизонт VI) площадь распространения полосы рудных тел только на западном фланге составила 2000 × 800 м. Таким образом,

Высокогорское месторождение представляет интерес как возможный источник цветных высоко-технологичных металлов.

Геологическое строение, минеральный состав руд месторождения, условия его образования интенсивно изучались в последней четверти прошлого века (Гоневчук и др., 1998). Дальнейшее развитие представление об образовании Высокогорского месторождения получило в (Бортников и др., 2005, 2013; Рябченко и др., 2017). Тем не менее, некоторые аспекты его происхождения остаются не расшифрованными. Прежде всего, это касается источников и химического состава минералообразующего флюида, связи его с магматизмом. Месторождение относилось к касситерит-силикатно-сульфидному типу (например, Nocklenberg et al., 2005). Месторождения касситерит-силикатного типа связывались с габбро-диорит-гранитовыми комплексами (например, Гоневчук и др. 2008), но не глубоко дифференцированными лейкократовыми гранитами. Считалось, что их рудные тела (касситерит-кварц-турмалиновые и касситерит-кварц-хлоритовые минерализованные зоны, штокверки и жилы) располагаются предположительно над куполами выступов нескрытых гранитоидных батолитов, многофазных массивов гранитоидов повышенной основности, пространственно тесно ассоциируются с дайками и мелкими штоками (малыми интрузиями) среднего и кислого состава. На основании тесной пространственной связи касситерит-силикатных месторождений с дайками предполагалась их генетическая или парагенетическая связь с магматизмом.

Подавляющая часть месторождений олова (примерно 80%) ассоциируют с гранитами (Janeska, Stempok, 1967). Большинство исследователей признает, что они генетически связаны со специфическим типом гранитов, названных оловоносными (Lehmann, 1990; Cherny et al., 2005). Эти граниты S-типа (по Chappel, White, 1992) кремнекислые, глиноземистые, приуроченные к фанерозойским орогенным поясам, кристаллизовавшиеся из сильно фракционированной восстановленной магмы, образовавшейся при плавлении глинистых сланцев. Обогащение магмы оловом связывают с фракционной кристаллизацией этой магмы, первоначально содержащей Sn на уровне коровых концентраций (Lehmann, 1990; Blevin, Chappel, 1992). Магматическая дифференциация приводила к отделению магматогенных флюидов, обогащенных оловом и отлагавших касситеритовые руды.

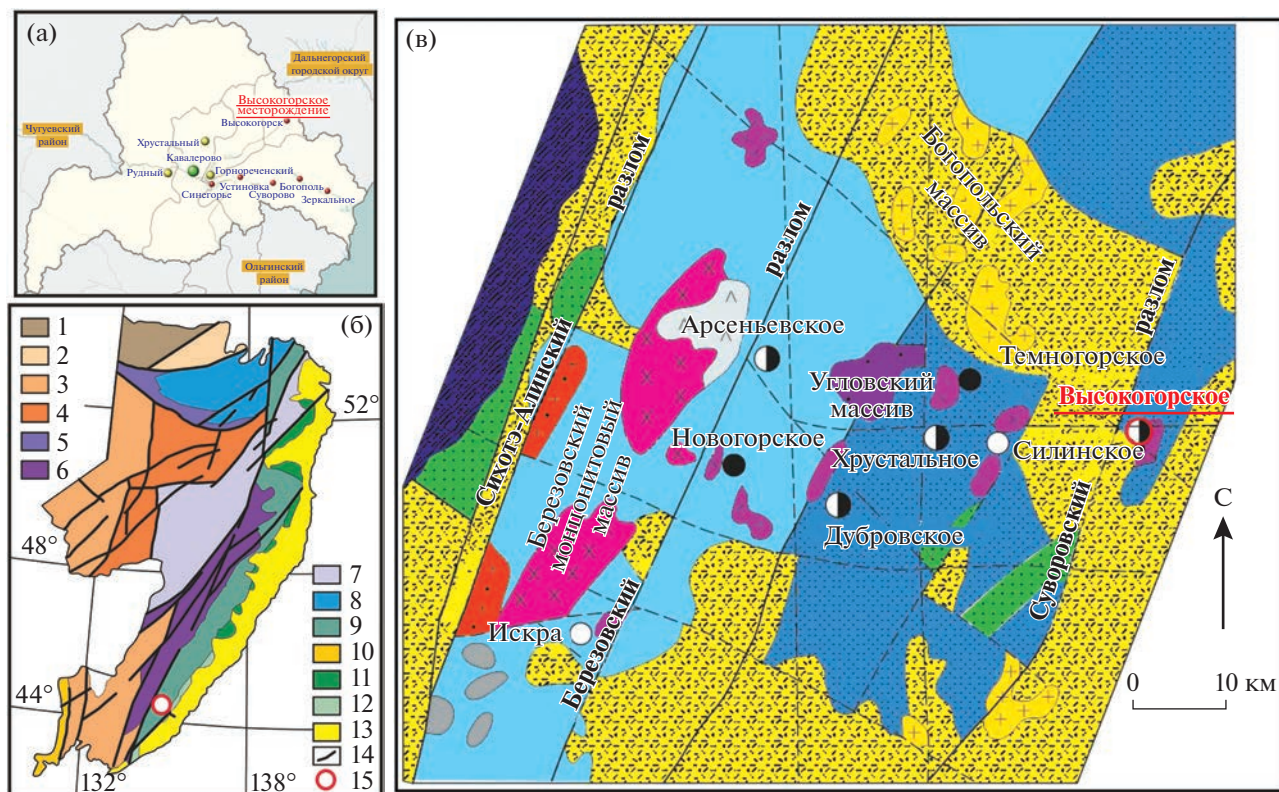
Такой концепции развития оловорудных магмато-генно-флюидных систем, казалось, противоречат результаты изучения уникальных олово-порфировых месторождений Боливийского оловянного пояса (Lehmann et al., 1990, 2000): крупнейшие месторождения этого пояса (Льяльлягуа, Оуро,

Потоси) пространственно связаны с субвулканическими штоками пород от риодацитового до дацитового состава, которые демонстрируют относительно низкую степень фракционирования (Grant et al., 1980). Последующие исследования показали, что эти месторождения являются частью гораздо более крупных магматических систем, в которых произошло смешение магм андезитового и сильно фракционированного кислого (риолитового) расплава на средних и высоких уровнях земной коры (Dietrich et al., 1999; Lehmann et al., 2000).

Черты сходства с олово-порфировыми магмато-генными системами (Sillitoe, 1976) были выявлены у Высокогорского месторождения (Бортников и др., 2013; Рябченко и др., 2017). Характерной особенностью порфировых месторождений является наличие флюидно-магматических взрывных брекчий (Sillitoe, 1985), которые ранее были изучены и на Высокогорском месторождении. Брекчии возникали как на дорудном этапе развития, так и одновременно с рудообразованием. На Высокогорском месторождении их тела рассматриваются как рудообводящие и рудо-вмещающие структуры (Рябченко и др., 2017). Проявление взрывных процессов в ходе эволюции малоглубинных магматических тел является свидетельством вовлечения в процесс флюида, давление которого значительно превышало литостатическую нагрузку (Burnham, 1985; Sillitoe, 1985). Были получены первые свидетельства отложения кварц-касситеритовых руд из флюидов магматогенного происхождения (Бортников, 2006, Бортников и др., 2005, 2013) и сходных с флюидами, выявленными в олово-порфировых системах (Grant et al., 1980). Тем не менее оставались неясными состав магм, от которого отделялись флюиды, и химизм самого флюида. Поэтому целью проведенных исследований было исследование состава и свойств минералообразующих сред на магматическом этапе кристаллизации пород месторождения.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ПЕТРОГРАФИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Высокогорское оловорудное месторождение располагается в Кавалеровском рудном районе, который является частью аккреционно-складчатой системы Сихотэ-Алиня, обрамляющей Азиатский континент (фиг. 1), становление которой началось в меловой период и происходило вплоть до палеогенового периода (Ханчук, 2000). Геодинамические условия образования этого пояса изменялись с течением времени: 1) в юре — начале мела (180—140 млн лет) возникли террейны и магматические комплексы, характерные для надсубдукционной окраины, 2) в раннем мелу вплоть до раннего сеномана (140—93 млн лет) магматизм со-



Фиг. 1 Положение Высокогорского месторождения в схеме палеогеодинамических комплексов и рудных районов Дальнего Востока, Россия.

а – расположение месторождения в Кава­леровском районе Приморского края; б – Высокогорское месторождение в структуре палеогеодинамических комплексов и аккреционно-складчатой системы Сихотэ-Алиня (Ханчук, 2000): 1 – Сибирский кратон. Террейны складчатого обрамления: 2 – Галамский; 3 – Буряя-Ханкайский; 4 – Баджалский; 5 – Джагда-Кербский; 6 – Самаркинский; 7 – Амурский; 8 – Ульбанский; 9 – Журавлевский; 10 – Лаолин-Гродековский; 11 – Кемский; 12 – Таухинский; 13 – Сихотэ-Алинский вулканический пояс; 14 – разрывные нарушения; 15 – положение Высокогорского месторождения; в – геолого-металлогеническая схема оловорудных месторождений Кава­леровского района (Гоневчук, 2002).

ответствовал режиму трансформной окраины, 3) в позднем сеномане–палеоцене (93–55 млн лет) образовались надсубдукционные магматические комплексы, и 4) в эоцене–олигоцене (55–23 млн лет) – опять происходило образование комплексов трансформной окраины (Бортников и др., 2005). В результате эволюционного развития пояса в нем произошло пространственное совмещение магматических комплексов и гидротермальной минерализации различных типов и возрастов (Khanchuk et al., 2003). Высокогорское месторождение образовалось в режиме поздней трансформной окраины, когда в регионе проявился магматизм, связанный с внедрением астеносферных диапиров в разрывы погружающейся литосферы (“slab-window”), который характеризуется антидромной последовательностью кристаллизации пород, происходившей при низком парциальном давлении воды и кислорода, высоком парциальном давлении бора.

Месторождение залегает в пределах Высокогорско-Нежданкинского горста, сложенного позднеюрскими алевrolитами и песчаниками и триасовоюрскими кремнисто-терригенными породами (фиг. 2). Согласно современной схеме, на Высокогорском месторождении выделено несколько этапов магматизма, рудообразования и формирования флюидно-эксплозивных брекчий с датировками от 105 до 40 млн лет (поздний мел и до раннего–среднего палеогена). Магматические тела, образованные на данных этапах, отражены на карте и разрезе месторождения на фиг. 2 (Гоневчук, 2002; Бортников и др., 2013; Рябченко и др., 2017). Наиболее ранними магматическими образованиями являются дорудные гранодиорит-порфиры I фазы, слагающие небольшой штук в пределах рудного поля месторождения, размер выхода которого на поверхность составляет около 100 м в поперечнике. Возраст этих пород, согласно К-Аг датированию, 80–105 млн лет. Вмещающие песчаники турмалинизированы. Вероятно, турмали-

низация происходила еще до образования штока, в период раннего этапа (борного?) метасоматоза. К экзоконтакту штока приурочены штокверки, представленные кварц-молибденитовой прожилково-вкрапленной минерализацией.

По мнению (Рябченко и др., 2017), к дорудному этапу относятся ранние флюидно-эксплозивные брекчии (ФЭБ). Они сложены дайкообразными телами, выполняющими трещины в терригенных породах и имеющими протяженность от 100 до 1000 м. ФЭБ содержат обломки самых разнообразных пород, цементом в которых служит тонкообломочный материал. В этих брекчиях широко проявлен борный метасоматоз, что выражено в замещении цементирующей массы и, в меньшей мере, обломочного материала, кварц-турмалиновым агрегатом (фиг. 3).

В качестве обломков в брекчиях встречаются грейзенизированные гранит-порфиры (порфировые риолиты), отнесенные предположительно к I фазе (фиг. 3).

На заключительных этапах формирования ранних ФЭБ происходило внедрение гранодиорит-порфиров II фазы, которые формируют инъекции в дайках ФЭБ. Возраст этих пород, согласно К-Аг датированию, составляет 61 ± 4 млн лет (Рябченко и др., 2017). Они внедрялись в трещинные структуры, заполненные брекчией, и носят название “инъекционные”. Они считаются синрудными магматитами, после внедрения и кристаллизации которых сформировалась основная промышленная оловянная минерализация.

Кварц-касситеритовая минерализация распространена вдоль мелких трещин в эксплозивных брекчиях и их экзоконтактах, слагает крупные гнезда в цементе брекчий и замещает обломочный материал, а также образует небольшие штокверки в турмалинизированных песчаниках. В строении рудных тел принимают участие кварц-турмалиновая, кварц-касситеритовая, кварц-хлорит-касситеритовая, касситерит-сульфидная, хлорит-сульфидная, кварц-флюорит-карбонатная и касситерит-силикатно-сульфидная минеральные ассоциации.

Наряду с ранними брекчиями, на месторождении широко распространены поздние эксплозивные брекчии. Они сингенетичны дайкам дацит-

порфиров (56–51 млн лет) (Рябченко и др., 2017). Кроме дацит-порфиров, поздними по отношению к оловянной минерализации являются дайки диабазов и пород, которые в разных работах называются либо плагиориолитами, либо рогово-обманковыми и диабазовыми порфиритами (Бортников и др., 2013; Рябченко и др., 2017).

Для данного исследования были использованы образцы инъекционных гранодиорит-порфиров II фазы (1/BC, 2/BC и 2а/BC) и обломок интенсивно измененного гранит(гранодиорит)-порфира из брекчии (3/BC и 3б/BC), предположительно относящегося к I фазе.

Гранит-порфиры I фазы имеют слабо выраженную порфировую структуру, содержат вкрапленники кварца 40%, полевого шпата 50%, темноцветного минерала, вероятно, биотита 10%. Вкрапленники кварца имеют, как правило, нечеткие контуры, часто встречаются округлые зерна и агрегаты, имеющие гранулярную структуру.

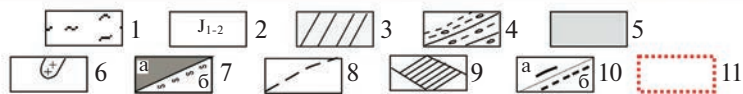
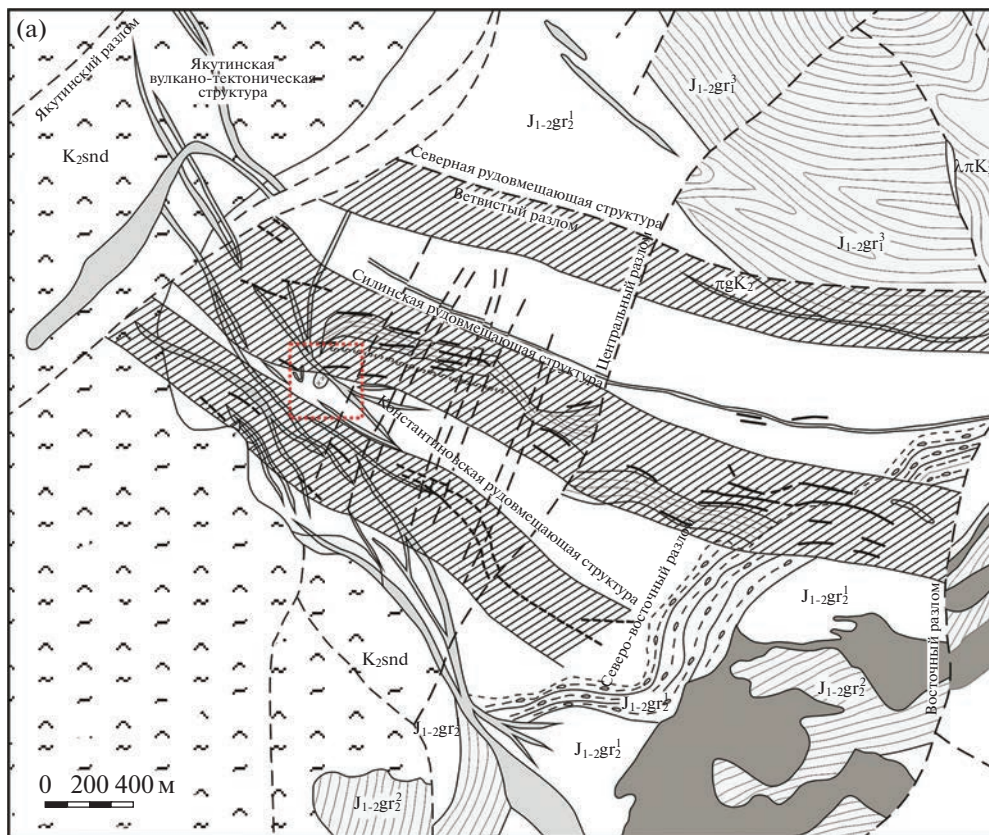
Вкрапленники гранодиорит-порфиров II фазы на 80–90% представлены серицитизированным зеленоватым полевым шпатом, доли кварца и темноцветного минерала (в образце 1/BC – биотит) достигают 10%. Образец 1/BC имеет четко выраженную порфировую структуру и мелкозернистую основную массу. В образце 2В/С основная масса более крупнозернистая, из-за чего порфировая структура менее выражена. Основная масса состоит из полевого шпата и темноцветного минерала. Зерна кварца имеют сглаженные либо фестончатые контуры, окружены крупными зернами полевого шпата основной массы или включены во вкрапленники полевого шпата.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

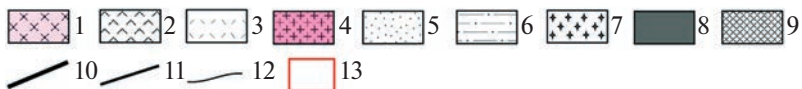
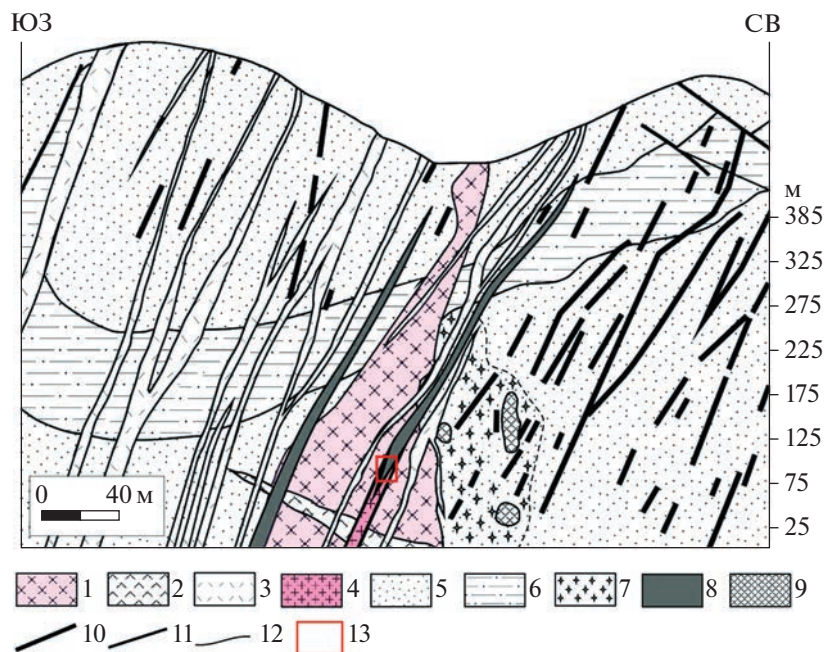
В качестве объекта исследования были использованы зерна кварца, содержащие включения минералообразующих сред. Так как интересующие нас магматические породы месторождения Высокогорское несут признаки интенсивной гидротермальной переработки, полевые шпаты и в значительной степени темноцветные минералы подверглись метасоматическим преобразованиям и отчасти или полностью потеряли информацию, необходимую для реконструкции магмати-

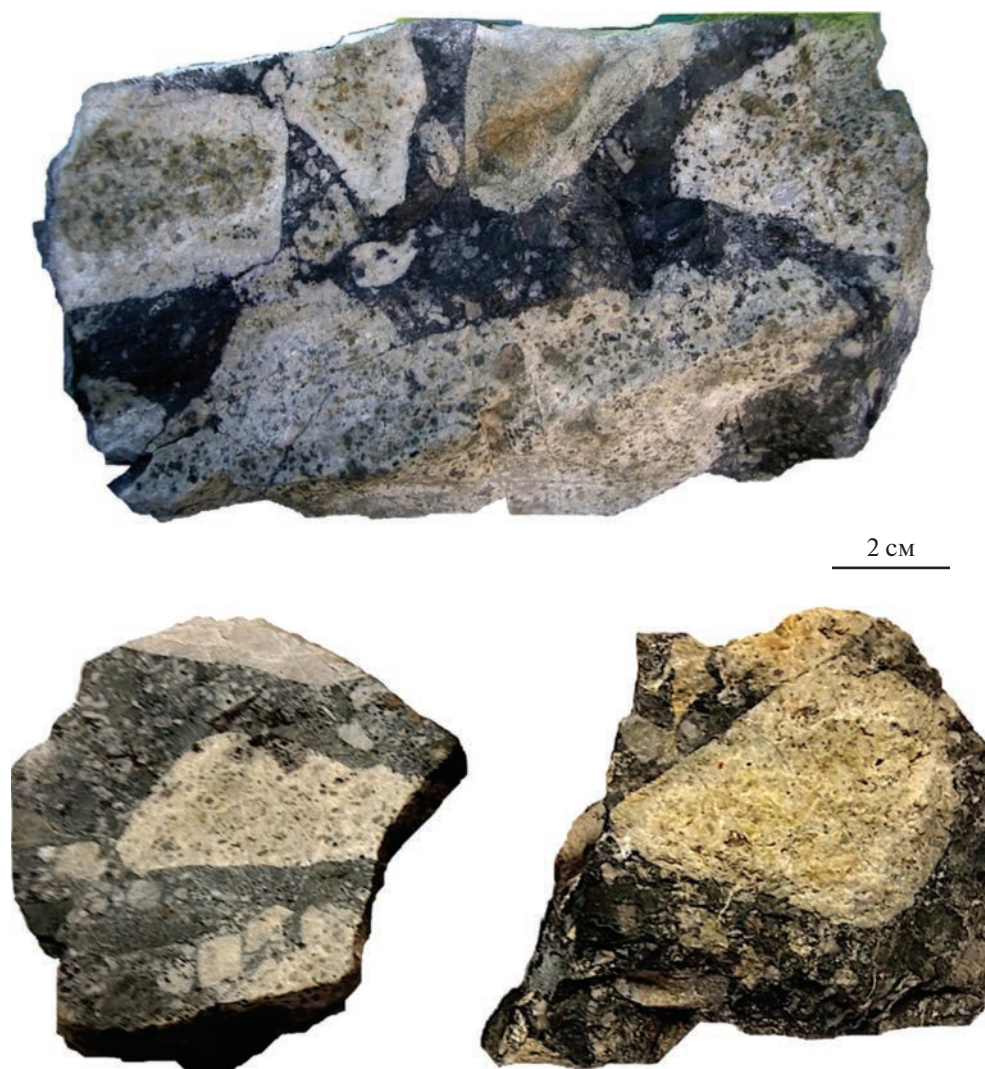
Фиг. 2. а – Схематическая геологическая карта месторождения Высокогорское (Рябченко и др., 2017). 1 – пепловые туфы, туфобрекчии, туфолавы, игнимбриты риолитов, риодацитов, дацитов и туфопесчаники; 2 – терригенные породы; 3 – кремни и кремнисто-глинистые сланцы; 4 – алевролиты с линзами и слоями песчаников, брекчий, спилитов, кремней; 5 – дайки разного состава; 6 – шток гранодиорит-порфиров I фазы; 7 – спилиты и диабазы; 8 – тектонические нарушения; 9 – основные (главные) рудовмещающие структуры; 10 – рудные тела: а – достигающие дневной поверхности, б – скрытые на глубине; 11 – участок, в пределах которого проведен геологический разрез, изображенный на фиг. 2б.

б – Геологический разрез центральной части Высокогорского месторождения по данным В.М. Рябченко с изменениями В.И. Косенко. 1 – гранодиорит-порфиры I фазы (K₂); 2 – гранит-порфиры (K₂); 3 – дациты (P₂); 4 – гранодиорит-порфиры II (K₂-P₂); 5 – песчаники (J₃-K₁); 6 – кремнистые сланцы (J₃-K₁); 7 – зоны турмалинизации; 8 – флюидно-эксплозивные брекчии; 9 – штокверковые зоны; 10 – рудные жилы; 11 – разломы; 12 – контакты; 13 – место отбора образцов.



(б)





Фиг. 3. Ранние флюидно-эксплозивные брекчии Высокогорского месторождения с обломками гранит-порфиров I фазы.

ческих процессов. Кварц в этом отношении более устойчив, хотя более поздние процессы могут привести к его перекристаллизации или появлению новообразованных зерен, имеющих немагматическое происхождение. В связи с этим в основном для работы отбирались те зерна, в которых содержались включения расплавов и магматических минералов.

Наличие признаков наложенных гидротермальных процессов потребовало особо тщательного микроскопического анализа особенностей распределения включений минералообразующих сред, особенно включений водных флюидов, с целью установления их природы. Для этого проводилось тщательное описание ФВ с помощью оптической микроскопии высокого разрешения на поляризационном петрографическом микроскопе Olympus BX-63, оборудованном объектива-

ми большого увеличения (50× и 100×) и системой фото- и видеодокументации на базе цифровой камеры Luminera InfinityX 32 с максимальным разрешением 6464 × 4864 пикселей.

Диагностика кристаллических включений, а также дочерних фаз во флюидных включениях и определение составов газовых фаз флюидных и расплавных включений осуществлялось методом конфокальной рамановской спектроскопии на спектрометре Horiba LabRam HR 800. Позиционирование лазерного луча производилось с помощью оптической системы на базе микроскопа Olympus BX-41. Возбуждение проводилось твердотельным лазером Horiba LAS-532-HREV с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 50 мВт (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск). Регистрация рассеянного излучения проводилась с помощью полупроводникового детектора Andor, охлаждае-

мого до $-65...-70^{\circ}\text{C}$ элементом Пельтье. Анализ проводился в геометрии обратного рассеяния. Для сбора рассеянного света использовался объектив $100\times$ с числовой апертурой 0.9. Калибровка шкалы длин волн осуществлялась по линии Si 520.7 см^{-1} . Спектральное разрешение дифракционной решетки составляло 1800 штр/мм. Расчет мольного соотношения CO_2 и CH_4 во флюидных включениях проводился по интенсивности пиков данных газов с использованием величин относительного рамановского смещения (Burke, 2001).

Определение химического состава стекол расплавных включений, предварительно прогретых при 680°C и закаленных, проводилось методами энерго- и волнодисперсионного рентгеноспектрального (ЭДС и ВДС соответственно) микроанализа. Анализы методом ЭДС выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira 3 LMU с полевой эмиссией, оборудованном системой микроанализа INCA Energy 450 с полупроводниковым детектором XMax-80 фирмы Oxford Instruments Nanoanalysis в Центре коллективного пользования Многоэлементных и изотопных исследований (ЦКП МИИ) ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Ток зонда составлял 1 нА, диаметр зонда 10 нм, анализ проводился сканированием площадки 5×5 мкм. Для снижения погрешности и пределов обнаружения живое время набора спектра составляло 60 сек. Стабильность параметров съемки контролировалась периодическим измерением интенсивности линии K_{α} чистого кобальта. Правильность полученных результатов контролировалась периодической съемкой стандартов, использованных при калибровке. Калибровка проведена с использованием набора стандартов MAC (Micro Analytics Consultants Ltd), включающего в себя чистые металлы (Ti, V, Cr, Mn, Fe), простые соединения (Al_2O_3 (AlK_{α}), SiO_2 (SiK_{α} , KaO), NaCl (ClK_{α}) и минералы (диопсид (CaK_{α} , MgK_{α}), альбит (NaK_{α}) и ортоклаз (KK_{α})). Обработка результатов анализа проводилась с помощью ПО системы микроанализа. Для учета матричных эффектов использовался метод ХРР из этого же программного обеспечения. Расчет проводился в режиме "все элементы определяемые – all elements analyzed". В этих условиях нижняя граница определяемых содержаний кислорода находится на уровне 0.3 мас. %, а для остальных элементов – около 0.1 мас. %. Методика анализа и его метрологические характеристики изложены в (Лаврентьев и др., 2015).

Анализы методом ВДС проводились на электронном микроанализаторе JEOL JXA-8100 (ЦКП МИИ ИГМ СО РАН) при ускоряющем напряжении 20 кВ. При анализе минералов ток зонда составлял 30–50 нА. Электронный пучок фокусировался до 2 мкм. При анализе стекол РВ ток был уменьшен до 10 нА, а электронный пучок расфо-

кусировался до 5 мкм. Для калибровки микроанализатора использовался набор хорошо охарактеризованных внутрилабораторных стандартов (альбит (NaK_{α} , AlK_{α} , SiK_{α}), ортоклаз (KK_{α}), фторфторапатит (FK_{α}), диопсид (CaK_{α}), оливин (MgK_{α}), Cl -апатит (PK_{α} , ClK_{α}), ильменит (TiK_{α} , FeK_{α} , MnK_{α}), $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ (RbK_{α}) и $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2$ (CsK_{α})). Пределы обнаружения для элементов-примесей в доверительном интервале 3σ составили (мас. %): FeO 0.05, MnO 0.07, BaO 0.24, Na_2O 0.14, MgO 0.07, Rb_2O 0.27, K_2O 0.03, CaO 0.02, TiO_2 0.07, P_2O_5 0.13, Cs_2O 0.06, F 0.2, Cl 0.01.

Для оценки содержаний воды, наличие которой в закалочных стеклах РВ установлено методом рамановской спектроскопии, содержания главных породообразующих окислов в них определялись методом ЭДС. Параметры съемки, изложенные выше, позволяли свести потерю Na, типичную для водосодержащих силикатных стекол (Morgan, London, 2005), к величинам, низким настолько, чтобы их можно было игнорировать. Это позволило определять содержания воды по недостатку суммы рентгеноспектрального микроанализа стекла.

Прогрев расплавных включений проводился в пластинках и зернах кварца в автоклаве под давлением тяжелой воды 1 кбар в соответствии с методикой (Смирнов и др., 2011). Длительность прогрева составляла 2 суток. Была проведена серия экспериментов со ступенчатым подъемом температуры в диапазоне $525-750^{\circ}\text{C}$. После прогрева закалочные стекла включений были исследованы методом рамановской спектроскопии на присутствие D_2O , для контроля их герметичности после проведения эксперимента.

Микротермометрические исследования флюидных включений проводились с помощью микротермокамеры Linkam THMSG600 (ИГМ СО РАН), установленной на поляризационном микроскопе OLYMPUS BX-51. Фазовые превращения во включениях при нагревании и охлаждении наблюдались с применением длиннофокусных объективов $50\times$ и $100\times$. Режимы нагрева и охлаждения варьировали в зависимости от скорости фазовых преобразований во включениях.

Для определения состава водных вытяжек из включений навеску кварца массой 1 г, раздробленного до фракции $-0.5 + 0.25$ мм, тщательно очищали сначала азотной кислотой, потом электролитически в дистиллированной воде. Флюидные включения вскрывали в атмосфере гелия путем нагрева до 500°C , количество выделившейся воды определяли при помощи газового хроматографа Agilent 6890 (ЦНИГРИ, г. Москва). Затем декрепитированную навеску заливали деионизированной водой (7 мл) и помещали в ультразвуковую ванну на 15 минут. Раствор вытяжки отделяли

центрифугированием. Анионы (Cl , SO_4 , F) анализировали жидкостной хроматографией (ЦВЕТ3006), катионы и микроэлементы — методом ICP-MS (Elan 6100). Из результатов вычитали данные анализа повторных (холостых) вытяжек. Содержание гидрокарбонат-иона рассчитывали по недостатку анионов. Концентрации всех компонентов в растворах включений рассчитывали путем их нормирования их содержаний в кварце на массу выделенной из образца воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Все без исключения вкрапленники кварца гранитоидов I и II фаз Высокогорского месторождения содержат флюидные включения. Кроме того, во многих вкрапленниках обнаружены расплавленные включения. По характеру расположения и фазовому составу при комнатной температуре ассоциации включений в кварце обеих фаз не имеют принципиальных отличий, поэтому описаны совместно.

Расплавные включения (РВ)

Расплавные включения (РВ) имеют размеры от 5 до 20 мкм и более, самые крупные из них декрепитированы и пересечены трещинами. РВ расположены поодиночке и азональными группами, либо им сопутствуют существенно газовые ФВ, реже газовой-жидкие ($\gamma > \text{ж}$ и $\gamma = \text{ж}$) и ФВ с кристаллами (описание ФВ см. ниже). При комнатной температуре РВ заполнены тонкокристаллическим агрегатом дочерних фаз, среди которых иногда различима газовая фаза (фиг. 4а, б). Самые мелкие РВ 2–10 мкм гомогенизируются при 620–650°C (фиг. 5). Для полного переплавления более крупных включений и получения пригодных для анализа закалочных стекол проведены прогревы при 680°C. После прогрева при этих условиях более крупные РВ содержат мелкий или крупный газовый пузырь, в редких случаях — недоплавленные кристаллы и их сростки. Среди этих кристаллов методом рамановской спектроскопии и рентгеноспектрального анализа были установлены рутит, иногда с включениями ильменита, плагиоклаз и минерал, похожий на амфибол. Вероятно, наиболее крупные пузырьки, остающиеся после прогрева, являются результатом гетерогенного захвата сосуществующей с расплавом флюидной фазы. Во многих случаях методом рамановской спектроскопии в оставшихся после прогрева газовых пузырьках определяется CO_2 . Исследование стекол этим же методом показало, что все включения содержат растворенную в стекле воду.

Составы закалочных стекол РВ в кварце гранитоидов обеих фаз схожи, они отвечают высокоглиноземистым, калиевым гранитным расплавам

нормальной щелочности (табл. 1, фиг. 6). Характерной особенностью составов стекол РВ в гранитоидах обеих фаз является их обедненность CaO , MgO , MnO и FeO . Среди этих компонентов наиболее высокие концентрации имеет FeO . При этом РВ в кварце гранодиорит-порфиоров II фазы по сравнению с РВ из гранит-порфиоров I фазы обогащены FeO (0.75–1 против 0.2–0.6 мас. %), CaO (0.3–0.8 против <0.25 мас. %) и слегка обеднены MgO (до 0.1 против 0.08–0.2 мас. %). В анализах, проведенных методом ВДС, содержание Rb_2O и Cs_2O не превысило пределов обнаружения. Также ниже пределов обнаружения оказались концентрации P_2O_5 и летучих компонентов — F и Cl (табл. 1).

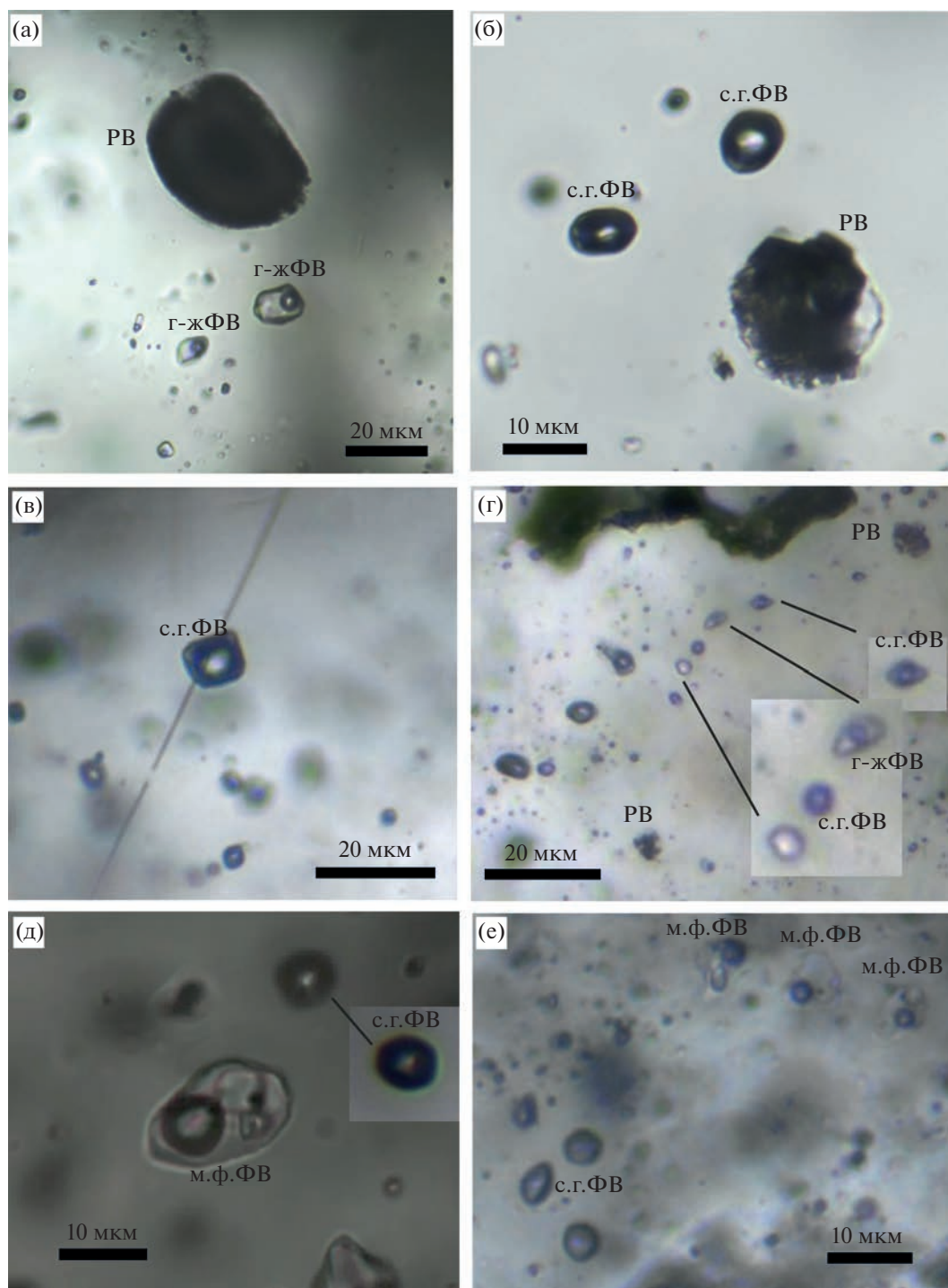
Качество полученных рамановских спектров не позволяет надежно провести количественное определение содержания воды в закалочном стекле. Однако содержание воды в расплавах, оцененное по недостатку суммы электронно-зондового анализа, могло достигать 7–9 мас. %.

Сопоставление полученных данных демонстрирует, что расплавы различных фаз внедрения гранитоидов Высокогорского месторождения не имели принципиальных различий в составах.

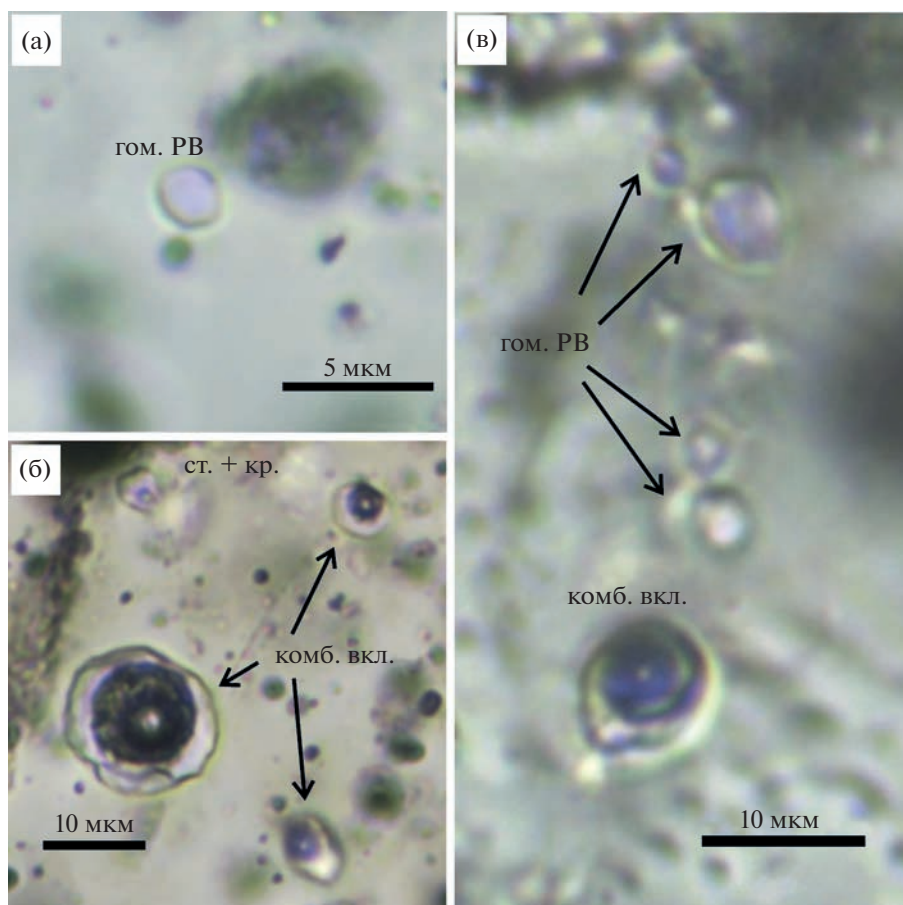
Флюидные включения (ФВ)

Кварц содержит множество флюидных включений. В связи с тем, что магматические породы претерпели интенсивную наложенную переработку водными флюидами, необходимо было среди всего многообразия ФВ выделить только те, которые характеризовали бы флюид, сосуществовавший с силикатным расплавом в процессе кристаллизации вкрапленников. В нашем представлении флюиды магматического этапа кристаллизации должны были соответствовать следующим критериям. Включения магматогенных флюидов во вкрапленниках кварца должны образовывать с РВ единые группы (сингенетичные ФВ и РВ). Включения магматогенных флюидов могут быть скомбинированы с кристаллическими включениями в кварце, так как подобные включения не могут захватываться по трещинам, а образуются только в процессе роста. Магматические флюиды также могли захватываться в виде одиночных ФВ или в составе компактных групп хаотично расположенных включений (азональные включения), не содержащих сингенетичных РВ. Однако в последнем случае есть опасность принять за магматические включения ФВ, образованные при дорастании или регенерации вкрапленников кварца уже на стадии постмагматических преобразований породы.

В кварце гранитов обеих фаз ФВ, которые соответствуют обозначенным выше критериям, разделены на четыре основных типа (фиг. 4).



Фиг. 4. Расплавные включения и ассоциации первично-магматических флюидных включений в кварце гранитоидов Высокогорского месторождения. а (тип 1) – газозо-жидкие, сингенетичные с расплавными; б (тип 2) – существенно газозые, сингенетичные с расплавными; в (тип 2) – существенно газозые, комбинированные с кристаллической фазой; г (тип 3) – низкоконцентрированные газозо-жидкие совместно с существенно газозыми; д, е (тип 4) – многофазные в ассоциации с существенно газозыми. Фото в, г, е – включения в кварце гранитоидов I фазы; а, б, д – включения в кварце гранитоидов II фазы. РВ – расплавное включение, г-жФВ – газозо-жидкое флюидное включение, с.г.ФВ – существенно газозое флюидное включение, м.ф.ФВ – многофазное флюидное включение.



Фиг. 5. Результаты прогревов расплавных включений в автоклаве. Гом. РВ – гомогенные стекловатые расплавные включения, комб. вкл. – комбинированные включения (расплав+газовая фаза), ст. + кр. – стекло + недоплавленная кристаллическая фаза. а, б – включения в кварце гранитоидов I фазы, после прогрева при 650°C; в – включения в кварце гранитоидов II фазы, после прогрева при 680°C.

К первому типу относятся газowo-жидкие ФВ, сопутствующие расплавным включениям (фиг. 4а). При комнатной температуре эти включения содержат жидкий водный раствор и небольшой газовый пузырек. В составе газового пузырька установлены CH_4 и CO_2 . Углекислота доминирует. Отношение молекулярных количеств этих газов варьирует в пределах от 90 : 10 до 97 : 3. В некоторых включениях не удалось зафиксировать линии этих газов, что говорит об их крайне низкой плотности или отсутствии. После замораживания, оттаивание растворов включений наблюдается при температурах между -10 и -5°C . Последняя плавающая фаза – лед, исчезает при температурах между -1 и 0°C . Гомогенизация включений происходит в жидкую фазу при температурах 260–280°C.

Ко второму типу отнесены существенно газowe ФВ (фиг. 4б, в). Общей чертой этих включений является доминирование газовой фазы, когда каемка жидкости практически не различима. Часто эти включения бывают комбинированы с захваченными игольчатыми кристаллами (возможно турмалин).

В некоторых случаях они образуют группы с РВ. Однако чаще всего существенно газowe ФВ расположены азонально и отдельно от РВ. Таких ФВ в изученных вкрапленниках большинство. В газовом пузырьке большинства существенно газowych ФВ рамановские линии газowych компонентов не зафиксированы, что свидетельствует об их крайне низкой плотности или отсутствии. Реже удается обнаружить линии CO_2 и/или слабые линии CH_4 . В силу оптических особенностей жидкой фазы включений 2 типа, температуры начала протаивания и плавления льда в жидкой фазе зафиксировать не удалось. Гомогенизация включений происходит в газ при 350–385°C.

К третьему типу отнесены включения, образующие ассоциации, состоящие одновременно из газowo-жидких и существенно газowych ФВ (фиг. 4г). Иногда такие ассоциации встречаются в непосредственной близости от РВ, что позволяет предположить, что они были захвачены одновременно. Чаще же они расположены азонально без

Таблица 1. Представительные составы стекол расплавных включений в кварце гранитоидов Высокогорского месторождения

Образец	2/BC-II			2а/BC-II			3/BC-I			3б/BC-I		
	ст.	ст. + + б.г.п.	ст. + + б.г.п.	ст. + + м.г.п.	ст.	ст.	ст. + г.п. + + к.а.	ст. + + б.г.п.	ст. + + г.п.	ст.	ст. + кр.	ст.
SiO ₂	70.54	70.26	70.93	73	73.56	73.29	72.74	72.65	73.05	72.74	74.36	74.13
Al ₂ O ₃	12.42	12.45	13.10	11.8	13.11	13.06	12.53	12.78	12.78	<i>11.17</i>	<i>11.11</i>	<i>10.28</i>
FeO	0.74	0.81	0.78	0.97	0.75	0.75	0.25	0.47	0.39	<i>0.32</i>	<i><0.05</i>	<i>0.19</i>
MnO	0.08	0.05	0.05	0.04	0.06	0.07	0.06	0.1	<0.07	–	–	–
MgO	0.10	0.03	0.08	0.06	0.07	0.07	0.13	0.08	0.09	–	–	–
CaO	0.03	0.38	0.49	0.71	0.3	0.29	0.04	0.21	0.1	–	–	–
Na ₂ O	<i>1.98</i>	2.46	2.82	1.42	<i>1.88</i>	1.44	<i>2.64</i>	2.31	2.61	<i>2.53</i>	<i>3.68</i>	<i>2.99</i>
K ₂ O	3.19	4.08	3.76	3.74	4.14	4.27	3.67	3.84	3.83	<i>3.04</i>	<i>3.29</i>	<i>3.08</i>
F	<0.2	<0.2	<0.2	0.14	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.18	<0.2	<0.2	<0.2
Cl	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.08	–	–	–
P ₂ O ₅	<0.1	0.1	0.1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Сумма-F	89.07	90.62	92.11	91.74	93.87	93.24	92.06	90.13	92.85	89.8	92.44	90.67
Сумма	89.07	90.63	92.12	91.88	93.87	93.24	92.06	92.44	93.11	89.8	92.44	90.67
ACNK	1.83	1.36	1.36	1.53	1.61	1.73	1.49	1.53	1.48	1.50	1.15	1.24
ANK	1.85	1.47	1.50	1.85	1.73	1.87	1.51	1.60	1.51	1.50	1.15	1.24
K ₂ O + Na ₂ O	5.17	6.54	6.58	5.16	6.02	5.71	6.31	6.15	6.44	5.57	6.97	6.07
K ₂ O/Na ₂ O	1.61	1.66	1.33	2.63	2.20	2.97	1.39	1.66	1.47	1.20	0.89	1.03

Примечание. Анализ стекол РВ проводился в ЦКП МИИ ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) на электронно-зондовом микроанализаторе JEOL JXA-8100 и на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV (данные выделены курсивом). Всего проанализировано 30 РВ. Фазовый состав расплавных включений: ст. – стекло, б.г.п. – большой газовый пузырек, м.г.п. – маленький газовый пузырек, кр. – кристалл, к.а. – кристаллический агрегат. Содержание TiO₂, Rb₂O ниже предела обнаружения, Cs ниже предела обнаружения, кроме трех точек 0.02–0.07 мас. % (пр. обн. 0.06 мас. % (3-σ)). Прочерк – элемент не определялся.

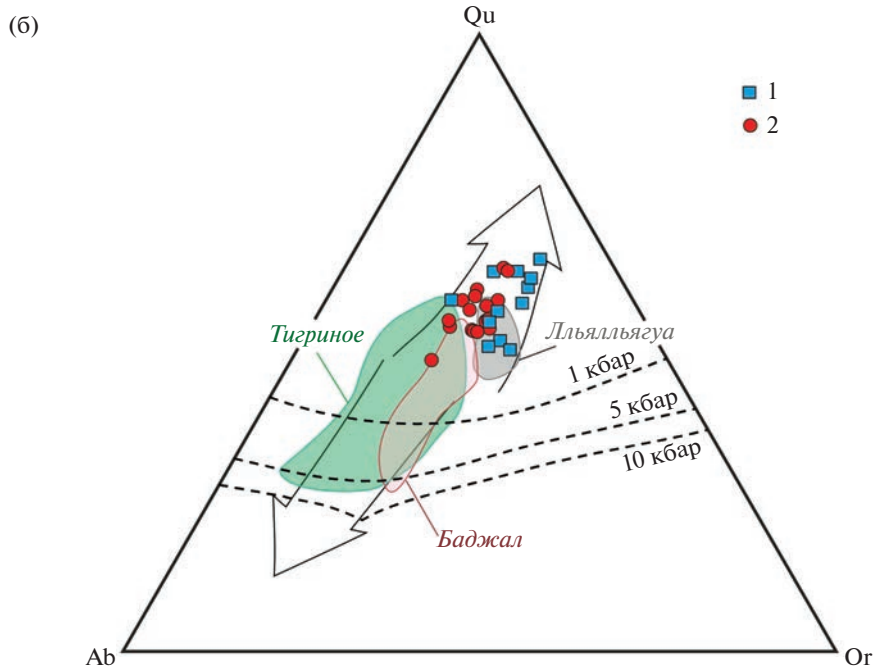
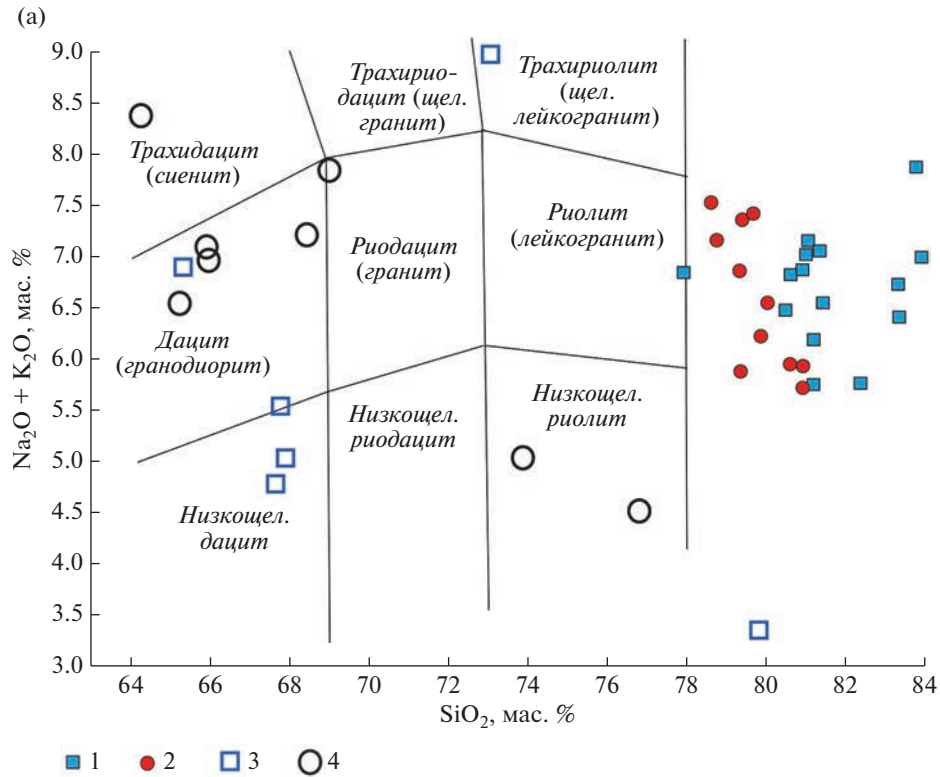
РВ. Методом рамановской спектроскопии во включениях этой ассоциации фиксируется, как правило, только CO₂. В спектрах некоторых включений есть слабые линии CH₄. Температуры гомогенизации ФВ в одних группах составляют 270–280°C, в других 374–380°C.

К четвертому типу отнесены ассоциации с газом-жидкими ФВ, которые содержат несколько кристаллических фаз (здесь и далее, многофазные ФВ) (фиг. 4д, е). Часто многофазные ФВ располагаются обособленными группами, и в большинстве случаев сопровождаются существенно газовыми ФВ, единичными или расположенными группами. Иногда такие ассоциации соседствуют с одиночными РВ. В пузырьке существенно газовых ФВ из описываемых групп стабильно фиксируются линии CO₂ и CH₄, соотношение интенсивностей которых отвечает отношению молекулярных количеств 95 : 5. В пузырьках многофазных ФВ, как правило, фиксируются только линии CH₄, либо сигналы газов отсутствуют. Однако в некоторых включениях было установлено на-

личие и CO₂, и CH₄. В этом случае соотношение их молекулярных количеств также составило 95 : 5.

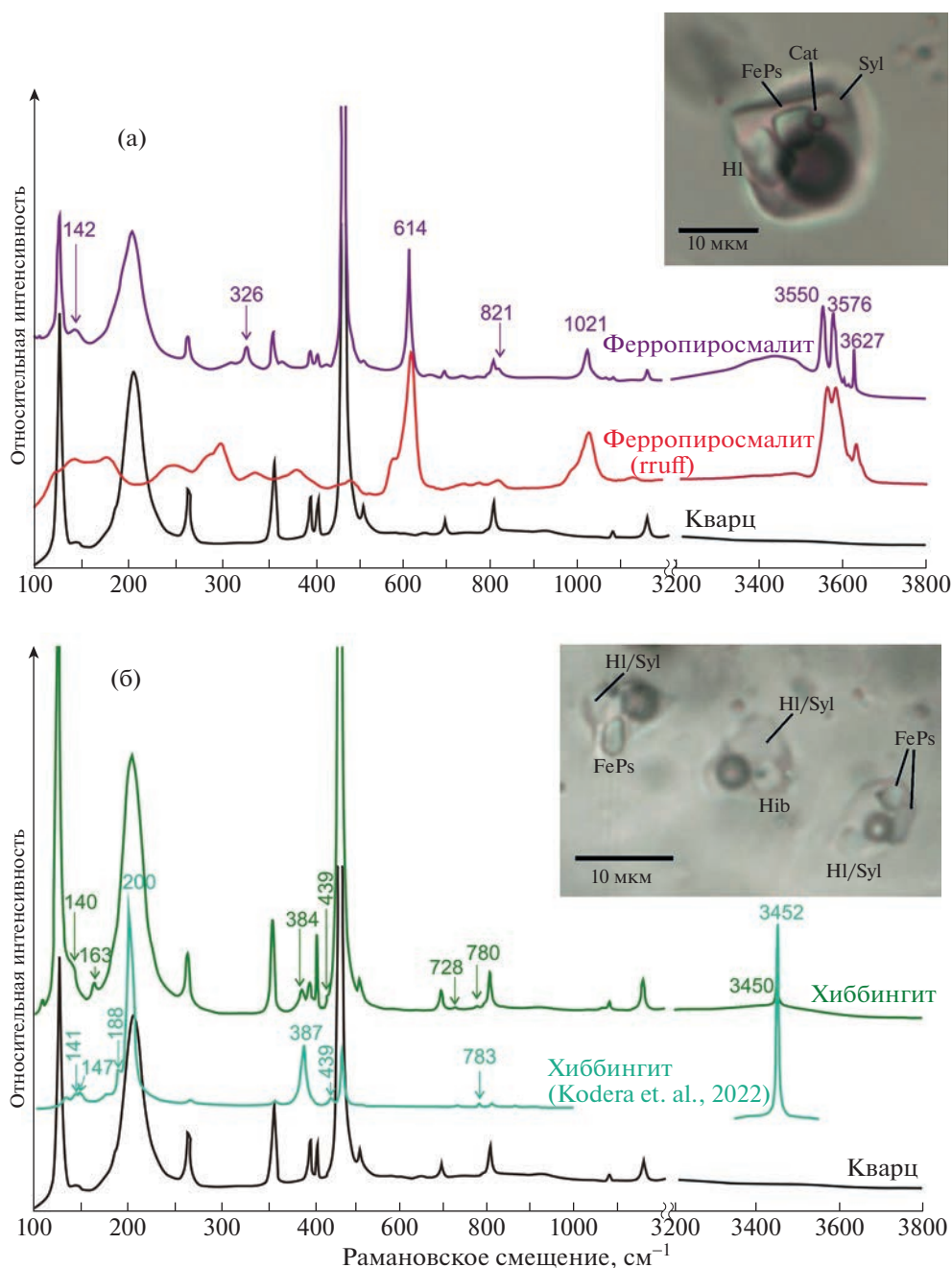
Среди дочерних фаз многофазных ФВ отчетливо различимы кристаллы хлоридов щелочных металлов – галит и/или сильвин. Они идентифицируются по характерным прямоугольным сечениям или кубической форме и отсутствию линий в рамановских спектрах. Впервые во ФВ Высокогорского месторождения идентифицирован пиромалит-(Fe) (Fe, Mn)₈Si₆O₁₅(OH, Cl)₁₀, который образует изометричные и удлиненные кристаллы с высоким показателем преломления (фиг. 7). Кроме этих минералов во многофазных ФВ довольно часто встречаются мелкие удлиненные кристаллы, обладающие зеленоватой окраской и высоким рельефом. Рамановский спектр этих кристаллов показан на фиг. 7б и соответствует спектру хиббингита Fe₂(OH)₃Cl по данным (Kodera et al., 2022).

Находки Fe-Cl-содержащих дочерних фаз хорошо согласуются с данными анализов водных вытяжек из кварца исследованных образцов (табл. 2). В вытяжках из кварца гранит-порфиоров



Фиг. 6. Составы стекол расплавных включений в кварце и пород Высокогорского месторождения.

(а) Диаграмма SiO_2 – $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$. (б) Составы расплавных включений в кварце гранитоидов месторождения Высокогорское на диаграмме ортоклаз–кварц–альбит в сравнении с составами расплавных включений других оловянных месторождений Приморья (Тигриное (Смирнов и др., 2014), Баджал (Бортников и др., 2019) и оловянного пояса Бонливи, Льяляльга (Wittenbrink et al., 2009)). Котектические кривые при повышенном давлении H_2O и смещение минимума котектик при повышенном давлении H_2O (от 1 до 10 кбар) по (Huang, Yullie, 1975; Коваленко, 1977). Условные обозначения: 1, 2 – расплавные включения (гранит-порфиры I фазы, 2 – граниодиорит-порфиры II фазы), 3, 4 – породы (гранит-порфиры I фазы, 2 – граниодиорит-порфиры II фазы).



Фиг. 7. Рамановские спектры дочерних минералов (а) пиросмалиита-Fe и (б) хиббингита в многофазных флюидных включениях (тип 4) Высокогорского месторождения в сравнении со спектром кварца и опубликованными спектрами данных минералов. Cat – кальцит, Hl – галит, Syl – сильвин, FePs – пиросмалиит-(Fe), Hib – хиббингит.

I фазы выявлены более высокие концентрации практически всех компонентов, что предполагает в них высокую долю включений 3 и 4 типов. В составе вытяжек среди анионов доминирует хлор, а среди катионов – Fe, Na и K. Причем содержание Fe даже превышает содержания Na и K. Следует заметить во всех анализах высокие содержания В. Кроме этого, в водных вытяжках из этих образцов обнаружены повышенные концентрации Rb, Sr,

Ba, Zn, Pb, V, Mn и Sn. Водная вытяжка из кварца гранодиорит-порфира II фазы содержит более низкие, чем в вытяжках из кварца гранит-порфира I фазы, концентрации всех элементов, кроме В и Li. При этом в растворах вытяжек примерно в равных долях присутствуют анионы хлора, сульфат-иона и бикарбонат-иона, среди которых преобладает бикарбонат-ион. Это позволяет предположить, что состав вытяжки, вероятно, контролирует-

Таблица 2. Состав водных вытяжек из флюидных включений в кварце гранитоидов Высокогорского месторождения

Номер обр.	2/BC	3/BC	3а/BC
Главные компоненты, г/кг H ₂ O			
Cl	11.70	119.78	326.42
SO ₄	11.88	0.40	<0.4
HCO ₃	19.88	9.64	37.12
F	<0.2	<0.2	<0.4
Na	10.75	19.76	49.86
K	15.93	79.36	269.73
Ca	0.64	1.29	2.89
Mg	0.26	7.57	8.68
Микроэлементы, мг/кг H ₂ O			
B	1263	1304	1274
Li	52	27	47
Rb	4.6	326	922
Cs	0.2	10.8	20.3
Sr	0.2	27	578.1
Ba	1.3	1807	3621
As	3	21.5	53
Sb	9	19.4	42.1
Ge	0.3	1.7	3.9
Cu	0.9	6	16
Zn	34.6	68.3	170
Pb	н.п.о.	31.1	89.4
Ag	н.п.о.	0.1	0.9
Bi	н.п.о.	0.9	0.9
Mo	7	6.4	9.6
W	0.4	9.6	6.3
Sn	1.5	225	429
Hg	0.2	0.5	0.6
Tl	н.п.о.	5.6	15
Co	н.п.о.	5.3	8.2
Ni	н.п.о.	3.4	10.4
Cr	н.п.о.	19.7	8.4
V	н.п.о.	50.6	87.1
U	н.п.о.	0.4	1.6
Mn	0.9	302	622
Fe	41.5	10 177	24 238
Th	н.п.о.	5	15.3

Примечание. Анализ проведен в ЦНИГРИ, г. Москва. Количество анионов (Cl, SO₄, F) определено методом жидкостной хроматографией (ЦВЕТ3006), катионов и микроэлементов — методом ICP-MS (Elan 6100). Н.п.о. — ниже предела обнаружения.

ся включениями 1 типа. При низких содержаниях всех микроэлементов (как правило, ниже предела обнаружения) среди них также выделяются более высокие концентрации Zn и Fe.

Поведение многофазных включений, содержащих галит/сильвин и пиросмалит-(Fe), при нагревании и охлаждении не дает однозначной картины. Первым всегда растворяется галит/сильвин. В исследованных образцах это происходит в диапазоне примерно 165–185°C. Пиросмалит-(Fe) растворялся после галита/сильвина, в некоторых включениях при 209°C, в других температура полного растворения не была достигнута, так как нагрев включений во избежание декрепитации останавливали при температуре 350°C. В группе включений, прогрев которых продолжался после 350°C, удалось достичь его растворения при 565°C.

Газовый пузырек в многофазных включениях исчезал при температурах 277–297°C. Включения гомогенизируются в жидкость. У единичных включений газовый пузырек остается и при 590°C (близко к верхнему пределу температур используемого оборудования). Гомогенизирующиеся ФВ после охлаждения приобрели исходный фазовый состав, в остальных не видно выпадение кристаллических фаз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование оловорудных месторождений традиционно связывается с сильно дифференцированными гранитными магмами. Магматическая дифференциация отводится ведущая роль в концентровании олова, которое экстрагируется магматогенным флюидом на поздне- и постмагматических стадиях развития оловянных рудно-магматических систем (Lehmann, 2021 и ссылки в ней). Олово-порфиновые системы связаны, как правило, с небольшими малоглубинными интрузиями наиболее дифференцированных порций магм, имеющих генетическую связь с более крупными гранитными батолитами. Именно благодаря высокой степени дифференцированности гранитоидные магмы, с которыми связаны оловорудные месторождения, в том числе и порфинового типа, становятся насыщенными водой, другими летучими компонентами и несовместимыми элементами.

Важную роль в эволюционной истории олова в гранитоидных флюидно-магматических системах играет также окислительно-восстановительный потенциал очага и поведение в нем хлора, фтора и бора (Lehmann, 2021). Согласно данным по растворимости Sn в силикатных расплавах при их повышенной восстановленности (fO₂ ниже буфера NNO), оно ведет себя как несовместимый элемент и накапливается в остаточных силикатных

жидкостях. Транспорту олова в водном флюиде способствует высокая активность хлора, являющегося одним из наиболее эффективных комплексообразователей (Eugster, 1986; Wilson, Eugster, 1990; Schmidt, 2018). По мнению (Schmidt, 2018), концентрация хлора во флюидной фазе играет более существенную роль в гидротермальном транспорте Sn, чем окислительно-восстановительный потенциал, кислотность, свойства, температура и давление. Одним из выводов этой работы является то, что оловянная минерализация связана не столько с экстракцией олова магматическим водным флюидом из расплава, сколько с тем, что этот флюид экстрагирует олово из экзоконтактной зоны интрузива и/или из магматической породы уже после затвердевания магмы (Schmidt, 2018; Audetat et al., 2008; Реддер, 1987). Опираясь на эту модель, можно заметить, что в описываемой ситуации одним из важнейших факторов, способствующих как транспорту значительных количеств олова, так и образованию крупных скоплений оловянных минералов, является концентрация хлоридов в рудообразующем водном растворе.

В работе (Linnen, 1998) отмечается, что концентрация растворенных в водном флюиде хлоридов может быть функцией глубины становления интрузивов оловоносных рудно-магматических систем. Для относительно глубинных грейзеновых, пегматитовых, скарновых и кварцево-жильных месторождений характерны низко-умеренно концентрированные флюиды, в то время как для малоглубинных олово-порфировых – высокосолёные. В этой работе делается предположение, что для относительно глубинных очагов водонасыщенной гранитной магмы, где равновесный с расплавом флюид обеднен хлоридами, будет характерно накопление олова в расплаве, при условии, что фугитивность кислорода находится на уровне ниже буфера NNO (Lehmann, 2021; Linnen, 1998). По мнению (Linnen, 1998), при образовании месторождений олова в этих условиях должен работать механизм экстракции олова из магматических минералов и его перетолжение и концентрирование постмагматическими флюидами. В малоглубинных системах, где отделяющийся флюид обогащен хлоридами, наоборот, экстракция олова может осуществляться уже на магматической стадии за счет его перераспределения между водно-хлоридным флюидом и расплавом $D^{fl/m} > 1$. Однако для того, чтобы гранитоидная магма находилась в равновесии с водным флюидом (рас-соллом), резко обогащенным хлором, необходимо, чтобы у расплава было высокое отношение Cl/H_2O (Webster, 1997).

Полученные нами данные показывают, что расплавы, из которых кристаллизовались вкрапленники кварца в магматических породах место-

рождения Высокогорского, были резко обогащены SiO_2 и насыщены водой. По соотношению глинозема и щелочей они имели высокоглиноземистый характер при относительно низком содержании щелочных металлов. Высокоглиноземистый состав с преобладанием K_2O над Na_2O (табл. 1) позволяет их рассматривать как производные магм S-типа, характерных для оловорудных флюидно-магматических систем. Составы расплавов отвечают высококремнистым риолитам и трахириолитам (фиг. 6а).

На треугольнике ортоклаз–альбит–кварц точки составов расплавов гранитоидов месторождения Высокогорское группируются над линией гранитного минимума при низких давлениях в поле первичной кристаллизации кварца и выстраиваются в направлении кварцевой вершины треугольника. Это не характерно для гранитоидов Приморья, с которыми связаны месторождения грейзеновой и олово-силикатной формаций (фиг. 6б). Расплавы последних выстраиваются вдоль линий, отвечающих “альбитовому тренду”, типичному для эволюции редкометалльных Li–F гранитов оловорудных рудно-магматических систем. В изученных нами включениях содержания редких щелочей и фтора не превысили пределов обнаружения, что также не позволяет отнести их к редкометалльным высокофтористым разностям.

Обращает на себя внимание и низкое содержание хлора в расплавах. Низкие содержания хлора типичны для посторогенных гранитоидов, с которыми связана редкометалльная минерализация (Соколова и др., 2011, 2016; Смирнов и др., 2014). Однако для расплавов таких магм характерно повышенное содержание фтора. Таким образом, обедненность расплавов гранитоидов обеих фаз на Высокогорском месторождении фтором и хлором не является типичной для оловорудных магматических систем и не согласуется с обстановками формирования гранитоидов Высокогорского месторождения, по геологическим и геохимическим данным (Рябченко и др., 2017).

Расплавы Высокогорского месторождения по содержаниям главных компонентов, преобладанию K над Na, низкому содержанию рубидия, фтора и хлора, а также по распределению точек нормативных составов на гаплогранитном треугольнике (фиг. 6а) наиболее похожи на расплавы олово-порфирового месторождения Льяльлягуа (Боливия) (Dietrich et al., 2000; Wittenbrink et al., 2009). В отличие от Высокогорского, расплавы оловоносных систем Баджальского и Тигриного месторождений являются редкометалльными (0.1–0.3 мас. % Rb_2O) с повышенными содержаниями фтора (0.3–0.4 до 1–2 мас. %) и существенно натровым составом. Содержание хлора в гранитных расплавах Высокогорского минимально среди всех перечисленных объектов. Как показа-

ло сравнение, именно нередкометалльные слабо дифференцированные (лишенные несовместимых элементов) расплавы являются характеристикой, общей для олово-порфировых гранитных систем (Lehman, 2021). Таким образом, наши данные по составам расплавов гранитоидов Высокогорского месторождения согласуются с отношением его к олово-порфировому генетическому типу.

Изменение составов расплавов в сторону обогащения SiO_2 и обеднения щелочными металлами характерно для РВ в кварце гранитоидов, связанных с месторождениями порфирового типа (Bodnar, Student, 2006). Эта закономерность может интерпретироваться по-разному. Считается, что подобное смещение может быть вызвано тем, что при наложении на интрузивную породу гидротермального процесса за счет проникновения водных флюидов по трещинам в РВ происходит постзахватное изменение их состава (Bodnar, Student, 2006). С другой стороны, в условиях открытой системы, которая характерна для интрузий порфировых месторождений, регулярная дегазация и потеря флюидной фазы из магматического очага могут способствовать выносу Na и частично — K водным флюидом, отделяющимся от магмы, что приведет также к смещению состава расплава в сторону обогащения SiO_2 .

Сопоставление составов стекол РВ с валовым составом пород затруднено, так как породы испытали достаточно сильные наложенные гидротермальные преобразования. Однако нельзя исключать, что помимо расплава магма могла содержать ранее образованные темноцветные минералы, являющиеся концентраторами FeO, MgO и CaO, что делало ее валовый состав более основным.

Несмотря на то что гранитоиды I и II фаз могут иметь существенную разницу в возрасте (Рябченко и др., 2017), составы их расплавов близки друг к другу. Незначительная эволюция состава от момента образования гранитоидов I фазы до синрудных инъекционных гранитоидов II фазы выражалась в небольшом повышении содержания CaO и FeO и снижении MgO. Можно предположить, что порция флюида отделилась от магматического очага при кристаллизации гранит-порфиров I фазы, и способствовала образованию ФЭБ. Затем незакристаллизованные порции магмы внедрились в уже сформированные флюидным взрывом каналы.

Опыты по гомогенизации РВ дают основание полагать, что кристаллизация кварца происходила при низких температурах, не превышавших 650°C . Это вполне укладывается в диапазон температур кристаллизации гранитоидных интрузий олово-порфировых месторождений Боливийского пояса (Dietrich et al., 2000) и грейзеновых месторождений Дальнего Востока РФ (например,

Смирнов и др., 2014; Бортников и др., 2019). Обилие ФВ, некоторые из которых, очевидно, сингенетичны с РВ, подтверждает тезис о том, что расплавы гранитоидов Высокогорского месторождения были насыщены летучими, среди которых главную роль играла H_2O . В качестве примесей во флюиде присутствовали CO_2 и CH_4 . Детальный анализ взаимного расположения ФВ и РВ позволяет однозначно определить в качестве сингенетичных ФВ 1 и 2 типа. Принципиальная разница в плотности флюидов позволяет предположить, что в ходе кристаллизации вкрапленников кварца имели место эпизоды разгерметизации камеры и дегазации. При этом флюид мог иметь высокую (ФВ тип 1) и (ФВ тип 2) низкую плотность. Это вполне согласуется со сделанным ранее предположением о том, что эволюция магм Высокогорского месторождения происходила в условиях открытой системы и сопровождалась эпизодическим вскрытием очага, что влекло за собой большие скачки давления и, как следствие, плотности флюида.

На основании микротермометрических данных ФВ первого типа можно предположить, что первичный магматогенный флюид имел нехлоридный солевой состав. Они обладают высокой температурой эвтектики растворов (выше -10°C). Такие температуры могут отвечать карбонатным, например, $\text{KHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{эвт}} = -6^\circ\text{C}$) или сульфатным, например $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{эвт}} = -4.8^\circ\text{C}$), системам. Температуры плавления льда в диапазоне $-0.2... -0.7^\circ\text{C}$ соответствуют солёности 1–2 мас. % NaCl-экв. В эквиваленте KHCO_3 солёность будет составлять 1–3 мас. %, а в MgSO_4 — 4–10 мас. %. Эти выводы согласуются с результатами определения составов водных вытяжек из образца гранодиорит-порфира I фазы (табл. 2), где содержание хлорид-иона сопоставимо с сульфат-ионом, но ниже бикарбонат-иона.

ФВ 3 и 4 типов трудно связать с магматическим процессом, несмотря на то, что они имеют признаки первичных включений. Температуры их гомогенизации, хотя и имеют высокие значения, остаются существенно ниже температур гомогенизации расплавных включений. Таким образом, даже несмотря на их первичность и пространственную близость к РВ, они могут быть результатом захвата более позднего гетерогенного флюида, который играл важную роль в образовании постмагматической минерализации. В этом случае следует предполагать, что захват этого флюида мог происходить при дорастании (регенерации) частично растворенных или механически разрушенных вкрапленников магматического кварца или залечивании трещин в нем. Такое предположение хорошо согласуется со сложной историей месторождения и взрывным характером гидротермальных процессов.

В отличие от ФВ 1 и 2 типов, включения 3 и 4 типов, по крайней мере газовой-жидкие включения ассоциаций, имеют хлоридный состав. Более того, концентрации хлоридов в ФВ 4 типа существенно выше концентрации насыщения при комнатной температуре (>26 мас. % NaCl-экв). Включения с высокими концентрациями солей были отнесены ранее к первичным и рассматривались как первично-магматические в работе (Бортников и др., 2013). Однако в этой работе такие включения рассматривались как включения гомогенного захвата, что не согласуется с нашими наблюдениями. Кроме того, ни в цитируемой работе, ни в нашем исследовании не обнаружено таких включений, которые были бы однозначно сингенетичны с расплавленными и не ассоциировали бы с существенно-газовыми ФВ.

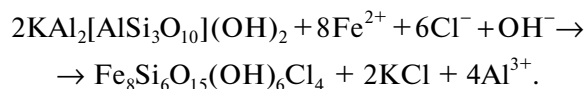
Наши исследования позволили получить новую информацию о солевом составе ФВ с высокими концентрациями хлоридов. Благодаря данным рамановской спектроскопии, впервые для включений в магматическом кварце Высокогорского месторождения в них в качестве дочерних фаз были обнаружены пиросмалит-(Fe) и хиббингит. В многофазных включениях высокосолевых растворов в работе (Бортников и др., 2013) наряду с кристаллами хлоридов Na и K упоминаются неидентифицированные фазы F₁ и F₂. По видимому, именно эти фазы определены нами как хиббингит и пиросмалит-(Fe).

В многофазных включениях 4 типа пиросмалит-(Fe) встречается в комбинации с галитом и сильвинитом. Точно так же и хиббингит в этих включениях встречается в ассоциации с галитом и сильвинитом. В единичных случаях ферропиросмалит и хиббингит встречаются вместе в одном ФВ. Примечательно, что ассоциации кристаллических фаз и объемная доля кристаллов во ФВ одной группы могут сильно различаться.

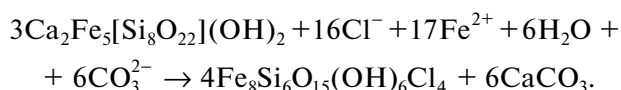
Наличие пиросмалита-(Fe) и хиббингита однозначно свидетельствует в пользу того, что ФВ 4 типа характеризуют водно-хлоридный флюид с высокими концентрациями щелочных металлов (K и Na) и Fe. По данным (Kodera et al., 2003; Sosa et al., 2021), пиросмалит-(Fe) во ФВ появляется вследствие ретроградной реакции разложения пироксена или амфибола под воздействием растворов (рассолов) с высоким содержанием хлоридов железа. Непостоянные фазовые соотношения в многофазных ФВ Высокогорского заставляют нас предполагать, что исходный минерал для пиросмалита-Fe был ксеногенным. В кварце изученных гранитоидов Высокогорского месторождения среди кристаллических включений во вкрапленниках кварца обнаружены апатит, мусковит и биотит, амфибол, а также игольчатые включения, похожие на турмалин или рутил, с которыми часто бывают скомбинированы

ФВ. Вероятно, силикатные минералы были захвачены в некоторые ФВ совместно с высококонцентрированным хлоридным раствором, который мог содержать большое количество Fe, наряду с Mn, Cl, а также, вероятно, Ca и CO₂. При остывании и восстановлении равновесия силиката с раствором ФВ, образовывалась ассоциация дочерних минералов, содержащая пиросмалит-(Fe), сильвинит/галит. В случае достаточного количества Ca и карбонат-иона мог возникать кальцит, который изредка также встречается в ФВ. Предположительно возможный механизм появления пиросмалита-(Fe) можно описать следующими реакциями:

В случае захвата мусковита:



На основании реакции преобразования амфибола, предложенной в работе (Sosa et al., 2021), с добавлением в систему CO₂, можно объяснить образование кальцита вместе с пиросмалитом-Fe:



Последняя реакция объясняет, почему в одних и тех же ассоциациях включений существенно-газовые включения содержат CO₂ и CH₄, а многофазные – только CH₄. Не исключено, что углекислота была израсходована на образование кальцита.

Образование хиббингита вместе с кристаллами галита и/или сильвина, возможно, связано с тем, что в хиббингит-содержащих включениях не было силикатной фазы, которая необходима для образования пиросмалита-Fe. Нельзя исключать также, что при малых количествах захваченного силикатного материала, вследствие избытка хлорида железа в растворе, помимо пиросмалита-Fe, во ФВ будет образовываться и хиббингит.

Наличие во включениях пиросмалита-Fe и хиббингита, помимо того, что подтверждает высокую концентрацию хлорида железа в минералообразующем флюиде, говорит и об относительно низкой фугитивности кислорода. В обоих минералах железо находится в степени окисления 2+ (Zubkova et al., 2019; Kodera et al., 2022). Таким образом, можно предположить, что именно эти растворы могли быть наиболее эффективными транспортерами Sn в процессе образования флюидно-эксплозивных брекчий и жильной минерализации месторождения Высокогорское. Этот вывод находит свое подтверждение в данных по составам водных вытяжек из кварца гранит-порфиоров I фазы, которые были вынесены на поверхность при образовании ФЭБ. Они обогащены хлором, Fe и показывают высокие содержания Sn, Zn, Pb и некоторых других металлов (табл. 2).

Низкие концентрации хлора и железа и высокие концентрации H_2O в расплавах гранитоидов месторождения Высокогорское также противоречат тому, что гомогенные водно-солевые флюиды (рассолы) могли иметь прямое отношение к дегазации магматических расплавов. Магматогенные рассолы не раз наблюдались в качестве первично-магматических сред, связанных с магматическими породами кислого состава. Они представлены водно-солевыми включениями или флюидными обособлениями в расплавных включениях, которые разные авторы характеризуют как рассолы (brines) или водно-солевые расплавы (hydro-saline melts). Солевой состав их, как правило, хлоридный (Harris et al., 2003; Kamenetsky et al., 2004; Davidson, Kamenetsky, 2007; Kodera et al., 2017, 2022; Thomas et al., 2012), хотя встречаются также силикатно-боратные (Thomas et al., 2003; Смирнов, 2015) и карбонатные системы (Thomas et al., 2011).

Эксперименты показывают, что существенно хлоридные расплавы имеют тенденцию отделяться от силикатных магм при относительно низких содержаниях воды и высоких содержаниях хлора в расплаве (Webster, 1997). Это, очевидно, не согласуется с составами расплавов Высокогорского месторождения, которые были установлены в нашем исследовании.

Многочисленные работы, посвященные флюидному режиму порфировых рудно-магматических систем, показывают, что для них типичны гетерогенные флюиды, состоящие из высококонцентрированного водно-солевого раствора (рассола) и низкоплотного газа. Образование такого флюида связано с тем, что водонасыщенный солидус гранитных магм пересекает поле двухфазового газовой-жидкого равновесия водно-солевых растворов системы $H_2O-NaCl$ при давлениях менее ~ 1.2 кбар (Audetat, 2019 и ссылки в ней). Этот процесс способствует эффективному перераспределению и концентрированию рудных элементов во флюидной фазе (Audetat et al., 2008; 2019). Нельзя исключить, что наличие во флюиде низкокипящих газов, к которым относятся CO_2 и CH_4 , могло привести к расширению области стабильности газ + жидкость в сторону более высоких давлений.

Сингенетичные водно-солевые ФВ (тип Iв – содержащие твердую фазу в виде одного или нескольких изотропных кристаллов галита по Бортников и др., 2005) и ФВ, в составе которых преобладает водяной пар (тип III – однофазные существенно газовые ФВ по Бортников и др., 2005) предполагают вскипание минералообразующего флюида и подтверждают тезис о малой глубине, на которой протекали процессы, представленные включениями во вкрапленниках кварца гранитоидов Высокогорского месторож-

дения. Гомогенизация ФВ типа Iв происходила при $292-346^\circ C$, а кристаллы галита растворялись при $125-290^\circ C$, т.е. соленость флюида составляла $40-36$ мас. %, экв. NaCl (Бортников и др., 2005). Температуры гомогенизации газовой-жидких включений из этих ассоциаций в исследованных нами образцах составляли от $277-297^\circ C$ в тех случаях, когда последним растворялся пузырек.

В работе (Бортников и др., 2013) описаны двухфазовые ФВ, содержащие раствор и пузырек пара (тип ε по Бортников и др., 2013), в кварце гранитпорфиров II фазы, с которыми тесно ассоциируются ФВ, содержащие преимущественно водяной пар (типа δ по Бортников и др. 2013), гомогенизовались в жидкость при $380-430^\circ C$. Соленость захваченного в них флюида составила $12.6-5.6$ мас. % NaCl-экв. Следовательно, при температуре $\sim 400^\circ C$ водно-солевой флюид с соленостью ≈ 10 мас. % NaCl-экв. был вблизи линии двухфазового равновесия. Эти включения, вероятно, являются аналогом включений 3 типа, обнаруженных в исследованных нами образцах. Их температуры гомогенизации варьировали в широких пределах от 270 до $400^\circ C$, что предполагает более широкий интервал существования гетерогенных флюидов.

Температуры гомогенизации упомянутых выше типов включений соответствуют температурам захвата, и они существенно ниже определенных в данной работе температур кристаллизации магматического кварца месторождения Высокогорское ($\sim 650^\circ C$). По данным (Бортников и др., 2013), гомогенизация включений рассолов достигается при температурах около $550^\circ C$. Если мы примем, что описанные в цитируемой работе включения рассолов также входят в ассоциации гетерогенного захвата (включения 4 типа по нашим данным), то даже в этом случае температуры захвата на $100^\circ C$ ниже температур магматической кристаллизации. Это предполагает, что захват включений гетерогенных флюидов (3 и 4 тип) произошел уже после затвердевания магмы, вероятно, на стадии постмагматического высокотемпературного метасоматоза.

Считается, что гетерогенная флюидная смесь, содержащая газовую и жидкую фазы, может возникнуть и вследствие фазовой сепарации исходного гомогенного низкосолевого водного флюида в случае, если последний отделяется от расплава в надкритической области (Audetat et al., 2008). То есть газовой-жидкие ФВ (тип 1) Высокогорского могли представлять более ранние по отношению к ассоциации многофазные + существенно-газовые ФВ (тип 4) фракции флюидной фазы. Однако ФВ 1 типа содержит низкоконцентрированный и, вероятнее всего, нехлоридный водный раствор, а многофазные ФВ 4 типа – хлоридный рассол. Таким образом, последние не могут быть прямыми производными первого типа флюидов.

Это заставляет рассматривать флюиды, представленные включениями 1 и 4 типов, как самостоятельные типы флюидов, которые могли существовать либо последовательно во времени эволюции магматической камеры, либо параллельно, но в пространственно разделенных частях магматической камеры. То же касается и двух других выделенных типов флюидов: низкоплотного низкоконцентрированного (тип 2) и гетерогенного низкоконцентрированного (тип 3). Подробности происхождения флюидов, их источники и определение *PT*-параметров их эволюции не могут быть реконструированы на основе полученных в данном исследовании результатов и требуют дальнейших исследований.

Нельзя отрицать важную роль бора в формировании минерализации Высокогорского месторождения. Признаком высоких концентраций бора во флюидных фазах является наличие в растворах или в виде дочерних фаз ортоборной кислоты или боратов щелочных металлов во флюидных включениях (Смирнов и др., 2000, 2015; Перетяжко и др., 2000; Thomas et al., 2000, 2002). Поискам этих признаков было уделено особое внимание в данном исследовании, но в изученных включениях присутствия ортоборной кислоты и щелочных боратов установить не удалось. Однако участие бора проявляется в широко распространенной турмалинизации рудных тел и вмещающих пород. Кроме этого, высокие концентрации бора установлены в водных вытяжках из кварца гранитоидов, относимых к обеим фазам внедрения (см. табл. 2). Вероятно, бор в растворах включений находится не в форме ортоборной кислоты, а в виде иных соединений. Следует заметить, что именно для рудно-магматических систем с большими содержаниями бора характерны брекчии и трубки взрыва. Механизм их образования состоит в том, что высокое содержание бора в магме влечет за собой более высокую растворимость воды, что обуславливает поздние и постмагматические взрывные процессы. Кроме того, распределение бора преимущественно в фазу водного флюида увеличивает растворимость кремния в ней, вызывая турмалинизацию вмещающих пород (Polland et al., 1987). По-видимому, одним из факторов, повлиявших на массовое образование турмалина, является поступление больших количеств железа в степени окисления 2+ с гетерогенным хлоридным флюидом. Как известно, высокие концентрации металлов с зарядом 2+ (Ca, Mg и Fe) являются геохимическим барьером, на котором эффективно осаждается бор в виде боратных и боросиликатных минералов (Ферсман, 1959).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наши исследования показали, что расплав, из которого кристаллизовались вкрапленники квар-

ца гранитоидов Высокогорского месторождения, имел риолитовый высокоглиноземистый состав. Этот расплав был насыщен водой, но обеднен важными для транспорта и образования оловорудной минерализации элементами — F и Cl, но по главным компонентам похож на расплавы магм, участвовавших в образовании месторождений олово-порфирового типа. Кроме воды в составе магмы, по-видимому, важную роль играли CO₂ и CH₄. Эволюция составов расплавов была направлена от минимума низкобарической контектики в координатах Qu—Ab—Or в сторону обогащения SiO₂ и обеднения щелочными металлами. Это интерпретируется нами как результат эволюции в условиях малоглубинной камеры, периодически подвергавшейся разгерметизации и дегазации, что типично для магматических очагов месторождений порфирового типа в целом.

Особенностью магматической кристаллизации кварца является присутствие свободной флюидной фазы наряду с силикатным расплавом. ФВ в кварце фиксируют участие контрастных по составу флюидов в процессах, сформировавших современный облик магматических пород месторождения. Водные флюиды, обогащенные CO₂ и CH₄ и имеющие нехлоридный состав растворенных солей, вероятно, сосуществовали с риолитовым расплавом. При этом состав и плотность флюидной фазы менялись, что отражено в резких различиях фазового состава характеризующих их включений — в одних доминирует жидкость, в других — газ. Такие резкие вариации плотности флюидов подразумевают, что при разгерметизации камеры, возможно, происходили флуктуации давления с очень большой амплитудой. Не исключено, что эти флуктуации могли быть связаны с образованием флюидно-эксплозивных брекчий месторождения Высокогорское.

Полученные нами данные позволяют сделать предположение, что расплавы не являлись той средой, где могли эффективно накапливаться рудные металлы и, в частности, олово. Низкие концентрации растворенных солей в первично-магматических флюидах и, вероятно, низкая концентрация в них хлора также не могли способствовать транспорту олова в этой флюидной фазе. Таким образом, сам магматический очаг, скорее всего, служил источником тепла и в значительной степени водного флюида для гидротермальной системы месторождения. Основным же транспортным агентом олова служили рассолы, богатые хлором, водные растворы которых имели относительно низкую фугитивность кислорода, о чем свидетельствуют дочерние минералы, содержащие Fe только в степени окисления 2+ и значительная доля метана в газовой фазе ФВ 4 типа в кварце гранитоидов месторождения Высокогорское. Кроме того, высококонцентрированный

флюид обеспечил поступление железа для процесса турмалинизации, широко проявленного на месторождении.

Проведенные нами исследования предоставили новые данные, позволяющие глубже понять сложный процесс эволюции флюидных фаз и магматических расплавов во время образования месторождения Высокогорское, являющегося одним из примеров минерализации олово-порфирового типа в Приморье. Наши данные показывают, что в данном случае магма могла играть второстепенную роль в транспорте и аккумуляции олова, но служить главным источником тепла и флюидов. Осталась невыясненной природа флюидов, представленных включениями водных Na–K–Fe расплавов 4 типа. Однако именно они наиболее подходят в качестве среды, игравшей главную роль в процессе рудообразования.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.М. Рябченко за предоставленные образцы, д.г.-м.н. С.Г. Кряжеву (ЦНИГРИ, Москва) за предоставленные данные по составам водных вытяжек из кварца Высокогорского месторождения и ценные замечания к статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 (соглашение 075-15-2020-802).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бортников Н.С.* Геохимия и происхождение рудообразующих флюидов в гидротермально-магматических системах в тектонически активных зонах // *Геология рудн. месторождений.* 2006. Т. 48. № 1. С. 3–28.
- Бортников Н.С., Ханчук А.И., Крылова Т.Л., Аникина Е.Ю., Гореликова Н.В., Гонеvчук В.Г., Игнатьев А.В., Кокорин А.М., Коростелев П.Г., Ломм Т.* Геохимия минералообразующих флюидов некоторых оловорудных гидротермальных систем Сихотэ-Алиня (Дальний Восток, Россия) // *Геология рудн. месторождений.* 2005. Т. 47. № 6. С. 537–570.
- Бортников Н.С., Кряжев С.Г., Гонеvчук В.Г., Гореликова Н.В., Рябченко В.М., Балашов Ф.В.* Смешение магматогенных рассолов и метеорных вод в Высокогорском олово-порфировом месторождении, Приморье, Россия // *Доклады АН.* 2013. Т. 453. № 4. С. 1–5.
- Бортников Н.С., Аранович Л.Я., Кряжев С.Г., Смирнов С.З., Гонеvчук В.Г., Семеняк Б.И., Дубинина Е.О., Гореликова Н.В., Соколова Е.Н.* Баджалская оловоносная магматогенно-флюидная система (Дальний Восток, Россия): переход от кристаллизации гранитов к гидротермальному отложению руд // *Геология рудн. месторождений.* 2019. Т. 61. № 3. С. 3–30.
- Гонеvчук В.Г.* Оловоносные системы Дальнего Востока: магматизм и рудогенез. Владивосток: Дальнаука, 2002. 297 с.
- Гонеvчук В.Г., Кокорин А.М., Коростелев П.Г. и др.* О проблемах в классификации оловянных месторождений на формационной основе // *Тихоокеанский рудный пояс: материалы новых исследований. Сборник к столетию Е.А. Радкевич.* Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 70–89.
- Гонеvчук В.Г., Семеняк Б.И., Ишихара С. и др.* Возраст оловоносных грейзенов Приамурья и некоторые вопросы генезиса оловянной минерализации (Россия) // *Геология рудных месторождений.* 1998. Т. 40. № 4. С. 326–335.
- Коваленко В.И.* Петрология и геохимия редкометалльных гранитов. Новосибирск: Наука, 1977. 208 с.
- Кокорин А.М., Гонеvчук В.Г., Кокорина Д.К., Орехов А.А.* Высокогорское оловорудное месторождение: особенности минерализации и генезиса // *Рудные месторождения континентальных окраин. Вып. 2.* Владивосток: Дальнаука, 2001. С. 156–171.
- Лаврентьев Ю.Г., Карманов Н.С., Усова Л.В.* Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп? // *Геология и геофизика.* 2015. Т. 56. № 8. С. 1473–1482.
- Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Смирнов С.З.* Борные кислоты в процессах пегматитового и гидротермального минералообразования: петрологические следствия открытия сассолина (H₃BO₃) во флюидных включениях // *Петрология.* 2000. Т. 8. № 3. С. 241–266.
- Рёддер Э.* Флюидные включения в минералах. Том 2. Использование включений при изучении генезиса пород и руд. М.: Мир, 1987. 631 с.
- Рябченко В.М., Гонеvчук В.Г., Гореликова Н.В., Гонеvчук Г.А.* Эксплозивные брекчии Высокогорского олово-порфирового месторождения: генезис и роль в рудообразовании (Кавалеровский рудный район, Приморье) // *Тихоокеанская геология.* 2017. Т. 36. № 3. С. 41–56.
- Смирнов С.З., Перетяжко И.С., Прокофьев В.Ю., Загорский В.Е., Шебанин А.П.* Первая находка сассолина (H₃BO₃) во флюидных включениях в минералах // *Геология и геофизика.* 2000. Т. 41. № 2. С. 194–206.
- Смирнов С.З., Томас В.Г., Соколова Е.Н., Курпьянов И.Н.* Гомогенизация включений водонасыщенных силикатных расплавов в условиях противодавления пара D₂O при 650°C и 3 кбар // *Геология и геофизика.* 2011. Т. 52. № 5. С. 690–703.
- Смирнов С.З.* Флюидный режим кристаллизации водонасыщенных гранитных и пегматитовых магм: физико-химический анализ // *Геология и Геофизика* 2015. Т. 56. № 9. С. 1643–1663.
- Смирнов С.З., Бортников Н.С., Гонеvчук В.Г., Гореликова Н.В.* Составы расплавов и флюидный режим кристаллизации редкометалльных гранитов и пегматитов Тигриного Sn–W месторождения (Приморье) // *Доклады Академии наук,* 2014. Т. 456. № 1. С. 95–100.
- Соколова Е.Н., Смирнов С.З., Астрелина Е.И., Анникова И.Ю., Владимиров А.Г., Котлер П.Д.* Состав, флюидный режим и генезис онгонит-эльвановых магм Калгутинской рудно-магматической системы (Горный

- Алтай) // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1748–1775.
- Соколова Е.Н., Смирнов С.З., Хромых С.В. Условия кристаллизации, состав и источники редкометалльных магм при формировании онгонитов Калба-Нарымской зоны Восточного Казахстана // Петрология. 2016. Т. 24. № 2. С. 168–193.
- Ферсман А.Е. Избранные труды, том 5. М: Изд-во АН СССР. 1959. 858 с.
- Ханчук А.И. Палеогеодинамический анализ формирования рудных месторождений Дальнего Востока // В сб. Рудные месторождения континентальных окраин. Вып. 1. Владивосток: Дальнаука, 2000. С. 5–34.
- Audetat A. The Metal Content of Magmatic-hydrothermal fluids and its relationship to mineralization potential // Econ. Geol. 2019. V. 114. № 6. P. 1033–1056.
- Audéat A., Petke T., Heinrich C.A., Bodnar R.J. The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions // Econ. Geol. 2008. V. 103. P. 877–908.
- Blevin P.L., Chappell B.W. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia // Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences. 1992. V. 83. P. 305–316.
- Bodnar R., Student J. Melt inclusions in plutonic rocks: petrography and microthermometry // Webster J., Ed. Melt inclusions in plutonic rocks. MAC Short Course 36. 2006. Mineralogical Association of Canada. P. 1–25.
- Burke E. A. J. Raman microspectrometry of fluid inclusions // Lithos. 2001. V. 55. № 1. P. 139–158.
- Burnham C. W. Energy release in subvolcanic environments; implications for breccia formation // Econ. Geol. 1985. V. 80. № 6. P. 1515–1522.
- Cerny P., Blevin P.L., Cuney M., London D. Granite-related ore deposits // Econ. Geol. One Hundredth Anniversary volume. Hedenquist J.W. (eds). Economic Geology Publishing Company. 2005. P. 337–370.
- Chappell B.W., White A.J.R. I- and S-Type Granites in the Lachlan Fold Belt. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth and Environmental Science. 1992. 83. P. 1–26.
- Davidson P., Kamenetsky V.S. Primary aqueous fluids in rhyolitic magmas: Melt inclusion evidence for pre- and post-trapping exsolution // Chem. Geol. 2007. 237. P. 372–383.
- Dietrich A., Lehmann B. Bulk rock and melt inclusion geochemistry of Bolivian tin porphyry systems // Econ. Geol. 2000. V. 95. P. 313–326
- Dietrich A., Lehmann B., Wallianos A., Traxel K. Magma mixing in Bolivian tin porphyries. Naturwissenschaften. 1999. V. 86. P. 40–43
- Eugster H.P. Minerals in hot water // Amer. Mineral. 1986. V. 71. P. 655–673.
- Grant J. N., Halls C., Sheppard S. M. F., Avila W. Evolution of the porphyry tin deposits of Bolivia. In Ishihara, S. and Takenouchi, S. (eds.) Granitic Magmatism and Related Mineralization. Mining Geol. Spec. Issue, Society of Mining Geology, Tokyo. 1980. № 8. P. 151–174.
- Harris A.C., Kamenetsky V.S., White N.C., van Achtenbergh E., Ryan C.G. Melt inclusions in veins: linking magmas and porphyry Cu deposits // Science. 2003. 302. P. 2109–2111.
- Huang W.-L., Wyllie P.J. Melting reactions in the system $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8\text{--KAlSi}_3\text{O}_8\text{--SiO}_2$ to 35 kilobars, dry and excess water // J. Geol. 1975. V. 83. P. 737–748.
- Janecka J., Stempok M. Endogenous tin mineralization in the Bohemian Massif // Internat Tin Council. 1967. V. 1. P. 245–266.
- Kamenetsky V.S., Naumov V.B., Davidson P., van Achtenberg E., Ryan C.G. Immiscibility between silicate magmas and aqueous fluids: a melt inclusion pursuit into the magmatic-hydrothermal transition in the Omsukchan Granite (NE Russia) // Chem. Geol. 2004. V. 210. P. 73–90.
- Khanchuk A.I., Gonevchuk V.G., Bortnikov N.S., Gorelikova N.V. Paleogeodynamic model of Sikhote-Alin tin-bearing system (Russia) // Mineral exploration and sustainable development: Proceedings of the 7th Biennial SGA meeting. Millpress, Rotterdam. 2003. V. 1. P. 295–298.
- Kodera P., Majzlan J., Pollok K., Kiefer S., Šimko F., Scholtzová E., Luptáková J., Grant C. Ferrous hydroxylchlorides hibbingite $[\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ and parahibbingite $[\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ as a concealed sink of Cl and H_2O in ultrabasic and granitic systems // Amer. Mineral. 2022. V. 107. P. 826–841.
- Murphy P.J., Rankin A.H. Retrograde mineral reactions in saline fluid inclusions: The transformation ferropyrromalite \leftrightarrow clinopyroxene // Amer. Mineral. 2003. V. 88 (1). P. 151–158.
- Kodera P., Takacs A., Racek M., Šimko F., Luptakova J., Vaczi t., Antal P. Javorieite, KFeCl_3 : a new mineral hosted by salt melt inclusions in porphyry gold systems // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 995–1004.
- Lehmann B. Formation of tin ore deposits: A reassessment // Lithos. 2021. P. 402–403.
- Lehmann B. Metallogeny of Tin. Springer. Berlin, 1990. P. 211.
- Lehmann B., Ishihara S., Michel H., Miller J., Rapela C., Sanchez A., Tistl M., Winkelmann L. The Bolivian tin province and regional tin distribution in the Central Andes: a reassessment // Econ. Geol. 1990. V. 85. P. 1044–1058.
- Lehmann, B., Dietrich, A., Wallianos, A. From rocks to ore. International Journal of Earth Sciences. 2000. V. 89. P. 284–294.
- Linnen R.L. Depth of emplacement, fluid provenance and metallogeny in granitic terranes: a comparison of western Thailand with other tin belts // Mineral. Deposita. 1998. V. 33. P. 461–476.
- Morgan G. B., London D. Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses // Amer. Mineral. 2005. V. 90. P. 1131–1138.
- Nokleberg W.J., Bundsten T.K., Eremin R.A. et al. Metallogeny and tectonics of the Russian Far East, Alaska, and the Canadian Cordillera // US Dept. of the Interior, US Geological Survey. 2005. № 1697. 397 p.
- Pollard P. J., Pichavant M., Charoy B. Contrasting evolution of fluorine- and boron-rich tin systems // Mineral. Deposita. 1987. V. 22. P. 315–321.
- Schmidt C. Formation of hydrothermal tin deposits: Raman spectroscopic evidence for an important role of aqueous Sn(IV) species // Geochim. Cosmochim. Acta. 2018. V. 220. P. 499–511.
- Sillitoe R.H. Andean mineralization: a model for the metallogeny of convergent plate margins. In: Strong D F (ed) Metallogeny and plate tectonics. Geol Assoc Can Spec Pap 14. 1976. P. 59–100.

- Sillitoe R.H.* Ore-related breccias in volcanoplutonic arcs // *Econ. Geol.* 1985. V. 80 (6). P. 1467–1514.
- Sosa G., Oriolo S., Kerkhof A., González P.D., Olaiçola E., Bechis F.* Ferropyrosmalite-bearing fluid inclusions in the North Patagonian Andes metasedimentary basement, Argentina: A record of regional metasomatism // *Amer. Mineral.* 2021. V. 106 (7). P. 1172–1182.
- Thomas R., Davidson P., Beurlen H.* The competing models for the origin and internal evolution of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research // *Mineralogy and Petrology.* 2012. V. 106. P. 55–73.
- Thomas R., Davidson P., Schmidt C.* Extreme alkali bicarbonate- and carbonate-rich fluid inclusions in granite pegmatite from the Precambrian Rønne granite, Bornholm Island, Denmark // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2011. V. 161. P. 315–329.
- Thomas R., Forster H-J., Heinrich W.* The behavior of boron in a peraluminous granite-pegmatite system and associated hydrothermal solutions: a melt and fluid-inclusion study // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2003. V. 144. P. 457–472.
- Webster J.* Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. № 5. P. 1017–1029.
- Wilson G. A., Eugster H. P.* Cassiterite solubility and tin speciation in supercritical chloride solutions // *Geochemical Society Special Publication.* 1990. V. 2. P. 179–195.
- Wittenbrink J., Lehmann B., Wiedenbeck M., Wallianos A., Dietrich A., Palacios C.* Boron isotope composition of melt inclusions from porphyry systems of the Central Andes: a reconnaissance study // *Terra Nova.* 2009. V. 21. № 2. P. 111–118
- Zubkova N.V., Pekov I.V., Sereda E.V., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Y.* The crystal structure of hibbingite, orthorhombic $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ // *Zeitschrift für Kristallographie–Crystalline Materials.* 2019. V. 234. P. 379–382.